

Kémiai PANORÁMA

2017. évfolyam 2. szám (18. szám)

A KŐBE ZÁRT IDŐ

A BOR ÉLETE

FENOLOS VEGYÜLETEK A BORBAN

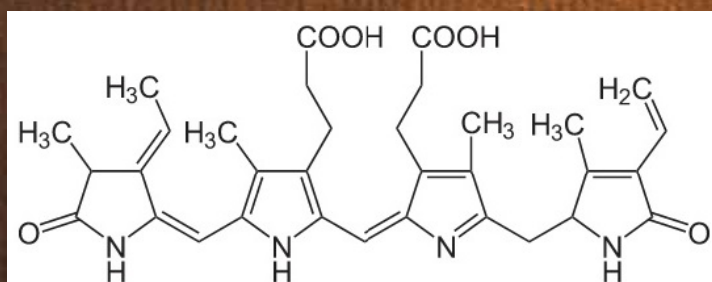
POLIFENOLOK

A PENTACÉNSZINTÉZIS TÖRTÉNETE

A TERMÉSZET ÉRDEKES MOLEKULÁI:
SZÍNES MOLEKULÁK

GYÓGYÍTÓ MOLEKULÁK NÖVÉNYEKBEN:
A GINZENG

KÉMIAI PIKTOGRAMOK



Ficoeritrin



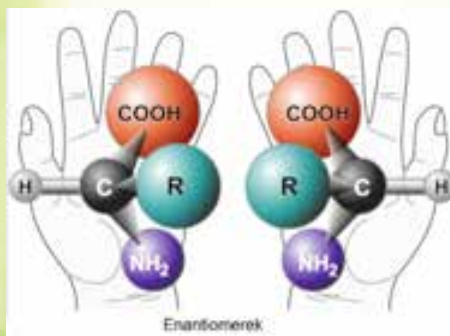


4-5 Beköszöntő
Kedves Olvasónk!

Gózon Ákos

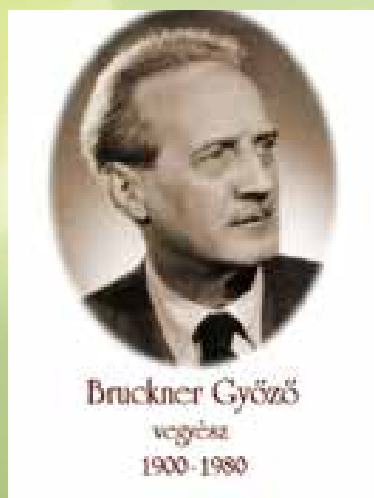


6-11
Kormeghatározás
A kőbe zárt idő
Pálincás Gábor



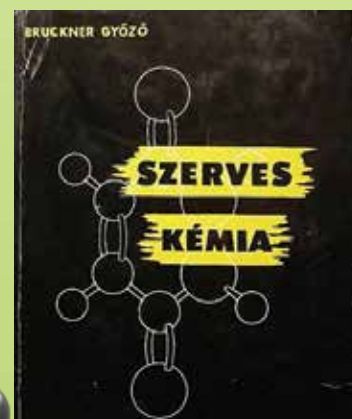
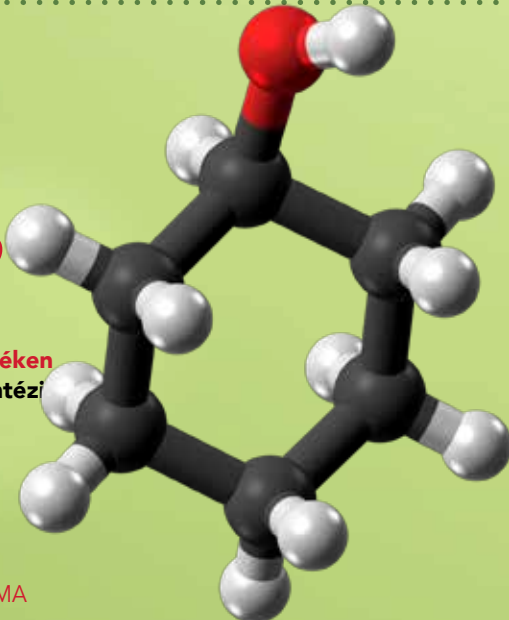
12-13

Polifenolok
Korunk kórja
ellen
S.M.



14-19

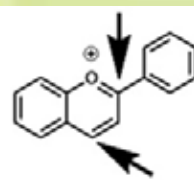
Pályakezdés a
Bruckner tanszéken
A pentacénszintézi
története
Tomasz Jenő





20-26

Borkémia
A bor élete
Hajós György



benzopyrilium kation
(antocianidin)

27-28

Borkémia
Fenolos vegyületek
a borban
Hajós György

c



29-34

Színes molekulák
A természet érdekes
molekulái
Pálinkás Gábor



35-40

Kálmán Alajos professzorra
emlékezünk
A kristályok belső világa



41-43

Gyógyító molekulák
növényekben
A ginzeng
Kőszegi Lidia



Kedves



Előző számunkban már megírtuk: tanulságos felmérés hívta fel a figyelmet a közelmúltban a kémiai ismeretterjesztés elengedhetetlen fontosságára.

Az Európai Unió tagországaiban lakó állampolgárok nézeteit kutató Eurobarométer 2017 nyarán publikálta egy közvélemény-kutatás eredményeit a kémiai biztonság (chemical safety)

átfogó kérdésköréről. Hosszú kérdéssorok segítségével a társadalomkutatók arra voltak kíváncsiak, mennyire tartják az európaiak fontosnak a vegyiparral kapcsolatos kérdésköröket a saját mindennapi életükben, milyen mértékben érzik veszélyeztetve az egészségüket, a biztonságukat a mérgező vegyszerektől, vagy gyúlékony, robbanásveszélyes anyagoktól. S általában: veszélyes-

nek gondolják-e a vegyi anyagok előállítását és használatát.

Volt olyan kérdéssor, mely azt tudakolta: ha arra vagyunk kíváncsiak, hogy a háztartásunkba kerülő vegyi anyagok veszélyesek-e, illetve milyen mértékben, akkor kikhez fordulunk e fontos ügyben információért. Kiderült: a 28 tagállamból Magyarországon tájékozódnak meszsze a legkevesebben a médiából (mindössze 36%), ami azt jelenti, hogy a sajtóra alig többen támaszkodnak információért, mint a családtagok, barátok, szomszédok szóbeli tapasztalat-átadására (32%). A vegyiparral, kémiával kapcsolatos sajtóbeli megjelenések terén tehát bőven akad még tennivaló hazánkban.

De mást, Magyarországra nézve kedvezőbb eredményeket is mutatnak az ada-



A szerkesztőség köszönetet mond az MTA Természettudományi Kutatóközpontnak, az MTA Folyóirat-pályázatának, továbbá az MTA Kémiai Osztályának a támogatásáért.

A Kémiai Panoráma magazin az ÚMFT TÁMOP 4.2.3 KMR/1/2008-0006 pályázat keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával (3-6. számok), továbbá az MTA Kémiai Osztálya (4-6. számok) és a Servier Gyógyszerkutató Intézet (5-6. szám) támogatásával valósult meg.





Olvasónk!



tok. A kérdezőbiztosok arra is kíváncsiak voltak, hogy a lakosság egészségét reprezentatív módon képviselő válaszadók felismerik-e a mindennapjainkban gyakran előforduló, a vegyipari veszélyekre felhívó jeleket, az úgynevezett kémiai piktogramokat.

Négy ilyen címkét, egyben közmegegyezően alapuló veszélyességi jelzést mutatnak fel a főként laikusokból verbuvált válaszolóknak: a tűzveszélyes anyagokra, az akut általános toxicitásra, a célszervi mérgezésveszélyre és a légzőszerveket károsító toxikus anyagokra felhívó táblákat.

A magyar válaszadók a táblák ismeretét külön-külön vizsgálva legalább a közép-

mezőnyben, de volt olyan eset is, hogy a legjobbak között szerepeltek. Képileg tehát felismerik és legalábbis elégséges mértékben értelmezni is tudják a figyelmeztető jelek üzenetét.

Ám teljes elégedettségre sajnos mégsem lehetünk okunk. Amikor ugyanis azt tudakolták a felmérés készítői, hogy -- ha mondjuk a boltban, egy áru címkéjén -- a válaszadók észrevették, s értelmezték a veszélyt jelző piktogramokat, mit tesznek, akkor az európai országok közül nálunk mondták a legkevesebben, hogy a veszély mértékéről, jellegéről, az elkerülése módjáról a vegyipari terméken olvasható ismertetőn túl további információt is gyűjtenek, más, az üzletben éppen fel nem

lelhető forrásból. Az európai átlaghoz (19 százalék) képest jóval kevesebben, alig 11 százaléknyan nyilatkoztak úgy Magyarországon, hogy a vegyipari veszélyes anyagoknak szívesen olvasnak még utána bővebben.

A veszélyt tehát felismerjük, azonosítjuk, a biztonságot növelő plusz információért azonban már kevesen teszünk újabb lépéseket. Pedig egy kis szellemi erőfeszítés, virtuális utánajárás nélkül bizony a valódi ismeretszerzés a kémiában is lehetetlen, s így védettségünk szintje is alacsony maradhat – nemcsak a konkrét mérgek tekintetében, hanem tágabb, szellemi értelemben is.

Gózon Ákos

A kőbe zárt idő



Az ember jelenkori érdeklődése messze meghaladja saját idő és térbeli dimenzióit. Már évezredek óta izgatták az Univerzum távoli objektumait jellemző nagy távolságok. Kíváncsisága a múlt században kiterjedt a nagy térrészekben lejátszódó történések, a Naprendszer és a földi élet kialakulásának időskálájára is.

Az emberi tevékenységgel összemérhető vagy ennél rövidebb időtartamok mérése, valamilyen állandó stabil periodikus jelenség alapján történik. Az ókorban felhasznált periodikus jelenségek voltak a Föld saját tengelye körüli forgása (napóra), a Föld Nap körüli és a Hold Föld körüli keringése. A középkorban kezdték el használni időmérésre az inga lengéseit és a mechanikus órákat.

Bár az időmérés a mindennapi életünk egyik fontos eleme, hétköznapijainkban nincs szükségünk arra, hogy percnél pontosabban ismerjük az időt. A technika és az eszközeink fejlődése, az internet hálózatok, a kommunikációs és navigációs rendszerek, a GPS megjelenése, azonban jóval pontosabb időmérést tett szükségessé. A csomagkapcsolt internethálózatok esetében, ahol a különböző utakon haladó adatcsomagok „időbélyegzői”, melyek lehetővé teszik az adatok célállomáson történő ismételt összefűzését, vagy a kommunikációs és a GPS navigációs rendszerek olyan stabil órákat igényelnek, melyek naponta 10-100 nanoszekundumnál nem késhetnek többet. Ez a pontosság az elmúlt évszázad ötvenes éveiben bevezetett, a cézium atomok mikrohullámú rezgéseire alapozott atomórákkal volt elérhető. Napjaink tudományos kutatásai által igényelt még nagyobb pontosságot pedig a pikoszekundumos lézerpulzusokra alapozott, jelenleg is fejlődő optikai órák biztosítják.

Igen hosszú időtartamok mérésére alkalmas periodikus jelenség azonban nem ismert. Akkor honnan származnak ismereteink a Naprendszer vagy az élő szervezetek kialakulásának koráról? A Földön található évmilliárdos kőzetek és fossziliák izotóptartalma és radioaktivitása árulkodik erről.

A fossziliák (a fossus jelentése latinul „kiásott”) élő szervezetek megkővesedett vagy egyéb módon megőrződött maradványai.

Honnan származnak ismereteink a Naprendszer vagy az élő szervezetek kialakulásának koráról?

A radioaktivitás felfedezését követően (Henri Becquerel 1896) a XX. század első éveiben kiderült az is, hogy a radioaktív elemek bomlása alkalmas hosszú idejű korok meghatározására is. Elsőként Rutherford angol fizikus javasolta 1905-ben, hogy a radioaktív atommagok átalakulási sebességei kőzetek és ásványok korának meghatározására is alkalmasak lehetnek. A módszer, amelyet radiometrikus kormeghatározásnak nevezünk, az

elmúlt évszázadban jelentős fejlődésen ment át és számos igen fontos eredményre vezetett. Kialakult a kőzetek és fossziliák korának meghatározására alkalmas radiometrikus kormeghatározás tudománya.

A radiometrikus kormeghatározást az izotópok felfedezése indította el (Frederick Soddy, 1912). Izotópoknak azokat az elemeket nevezzük, amelyek atommagjai azonos számú protonból, de eltérő számú neutronból épülnek fel. (A protonok száma az elem rendszáma, a protonok és neutronok számának összege, az elem tömegszáma). A kormeghatározás fejlődéséhez szükség volt az izotópok egész sorának felfedezésére, az izotópok elkülönítésére alkalmas módszerek kidolgozására és – nem utolsósorban – Francis William Aston angol fizikus által 1919-ben megalkotott, a kis izotóp mennyiségek mérésére alkalmas tömegspektrométerre és annak későbbi jelentős további fejlesztésére is.

Geológiai és régészeti kutatások során nagy mennyiségű régmúlt időben képződött földi kőzet, üledék, fosszília halmozódott fel. Sok világűrűről érkező meteorit érte a Földet, az űrhajósok az Apollo programok alkalmával számos mintát gyűjtöttek a Holdról, a Földre visszatérő űrszondák üstökösökről hoztak mintákat. Ezek összetételét kémiai módszerekkel határozták meg, a koruk felderítése izotóptartalmuk alapján történt.

A kőzetekből végzett kormeghatározás



során azt az időt számítjuk ki, ami az utolsó, szilárd fázisból történő kiválás, kikristályosodás óta eltelt. Az élő szervezetek maradványai esetében a pusztulásuk idejét határozzuk meg.

A RADIOMETRIKUS KORMEGHATÁROZÁS

A radiometrikus kormeghatározás módszere egyszerű elven alapul. A természetes elemeknek stabil és bomló (radioaktív) izotópjai is vannak. A radioaktív izotópok a csillagokban lejátszódó termonukleáris reakciókban keletkeznek, majd a csillagfejlődés végső szakaszában, a csillag felrobbanásakor jutnak ki a csillagközi térbe. Itt később, a gravitáció hatására a porszerű törmelékek ismét sűrűsödnek, molekuláris felhőket alkotnak. Ezekben a kozmikus sugárzás hatására, további radioaktív izotópok képződhetnek. A felhőkből új csillagok képződnek és ezeket körülvevő bolygócsírák (planetezimálok) ütközésével kialakulhatnak a központi csillagot körülvevő bolygók. A kezdetben izzó anyagokból álló, közel gömb alakú bolygók, később kihűlve megszilárdulnak és a héjukban, kérgükben kialakuló kőzetek rögzítik a stabil és a radioaktív izotópok megszilárdulásukkor fennálló arányát. Ez történt Naprendszerünk kialakulásakor is.

Az idő múlásával a kőzetben a radioaktív anyaiizotópok folyamatosan, esetleg több lépcsőben stabil, tovább nem bomló elemekké alakulnak át. A bomlást nagy energiájú részecske sugárzás, α -sugárzás (a hélium atom magja ${}^4_2\text{He}$) ill. negatív, vagy pozitív β -sugárzás (e^- , e^+) kíséri.

A radioaktív izotópok bomlását kísérheti gamma- (Röntgen-) sugárzás is, mint például a 226 tömegszámú rádium 222 tömegszámú radonná bomlásakor, az alfa-sugárzás mellett gamma-sugárzás is fel lép. A bomló radioaktív izotópot anyaelemnek (M), a termékét (radiogén), leányelemnek (D) nevezzük. Mivel az atommagok átalakulásának sebessége állandó, nem függ a hőmérséklettől, nyomástól és az egyéb környezeti tényezőktől, egy adott radioaktív anyaiizotóp aktivitása $I(t)$, (a másodpercenkénti bomlások

száma t időben) a mintában jelenlevő bomló magok számával $M(t)$ lesz arányos.

$$I(t) = dM(t)/dt = -\lambda M(t)$$

Az arányossági tényező megnevezése bomlásiállandó. A λ bomlásiállandó az adott radioaktív anyagra jellemző konstans, amely az anyag egyetlen, bomlásra képes atommagjának 1 másodpercre vonatkoztatott bomlási valószínűségét adja meg (vagyis azt, hogy mennyi az esélye t időben, hogy egyetlen mag egy másodperc alatt elbomlik).

A radioaktivitás egyenletéből levezethető a bomlástörvény, azaz a radioaktív magok bomlásának időbeli lefolyása:

$$M(t) = M_0 e^{-\lambda t}$$

ahol M és M_0 radioaktív magok száma a mintában a t és a kezdetben $t=0$ időben.

A felezési idő az az időtartam, amely alatt a bomló anyagmagok száma a kezdeti érték felére csökken.

$$M(T_{1/2}) = \frac{M_0}{2}$$

Behelyettesítve ezt a bomlástörvénybe, a felezési időre az alábbi összefüggés adódik

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,6931}{\lambda}$$

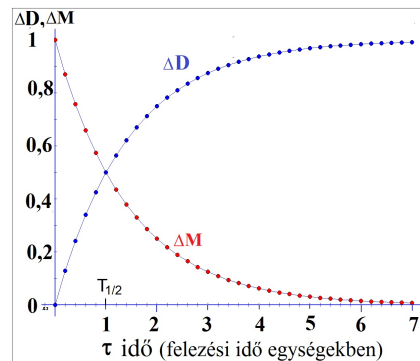
A felezési idő értéke és ezzel együtt a bomlási állandó értéke is, a minta radioaktivitásának laboratóriumi mérésével mérhető. A bomlási törvénybe behelyettesítve a bomlási állandót és az időt felezési időben mérve $\tau = t/T_{1/2}$, a bomlás törvénye az alábbi lesz:

$$M(t) = M_0 e^{-0,6931 \tau}$$

Mivel minden anyaiizotóp magból egy leányizotóp mag keletkezik, a t idő alatt keletkezett leánymagok száma,

$$\Delta D(t) = M_0 - M(t)$$

Az anyagmagok száma exponenciálisan csökken, a leánymagok száma exponenciálisan nő az idő függvényében. Néhány, a kormeghatározáshoz felhasználható



radioaktív anyaiizotópot és lányizotópot és a bomlás felezési idejét az alábbi táblázat tartalmazza,

anyag tömegszám	leány tömegszám	felezési idő év
Szamárium 147	Neodimium 143	106 Mrd
Rubidium 87	Stroncium 87	48,8 Mrd
Tórium 232	Ólom 208	14 Mrd
Urán 238	Ólom 206	4,5 Mrd
Kálium 40	Argon 40	1,26 Mrd
Urán 235	Ólom 207	0,7 Mrd
Berillium 10	Bór 10	1,52 M
Klór 36	Argon 36	300 000
Szén 14	Nitrogén 14	5715
Urán 234	Tórium 230	248 000
Tórium 230	Rádium 226	75400

Néhány radioaktív izotóp és bomlásukkor keletkező leányanyag

Látható, hogy a táblázatban szereplő izotópok felezési ideje, a 14 tömegszámú szénizotóp kivételével nagy, a bomlásuk lassú folyamat.

Mivel az ásványok és az élő szervezetek kialakulásakor tartalmaztak radioaktív izotópokat és a felezési idő független az időtől, a körülményektől, továbbá a radioaktív anyagok mennyisége számítható módon változik az időben, ezért a bomlási folyamat hosszú időtartamok mérésre használható. A régmúlt időben olvadákból megszilárdult kőzetekben és az elhalt élő szervezetek fossziliáiban „órák” ketyegnek. Hogyan lehet kiolvasni ezeket az órákat? Az erre alkalmas egyik gyakran használt eljárás, az izokron módszer. A módszer megérthető, ha kicsit átalakítjuk a bomlástörvényt.

AZ IZOKRON KORMEGHATÁROZÁS

Mivel az anyaelem kezdeti mennyisége a bomlástörvényből kifejezhető,

$$M_0 = M(t) \cdot e^{\lambda t}$$

a t idő alatt elbomlott leánymagok száma ΔD , felírható a t időben még jelen levő anyagok számával,

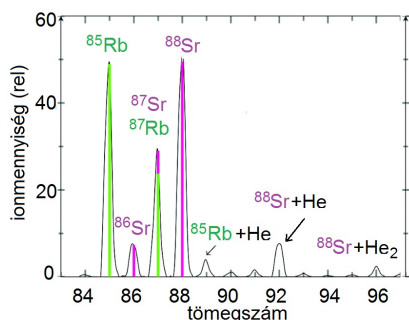
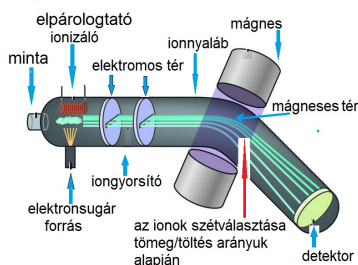
$$\Delta D(t) = M(t)(e^{\lambda t} - 1)$$

és ha a kezdetben a kőzet megszilárdulásakor D_0 leánymag volt a mintában, a t időben mérhető leánymagok száma a kőzetmintában az alábbi módon alakul,

$$D(t) = D_0 + M(t)(e^{\lambda t} - 1)$$

Ha ismert a radioaktív anyaelem bomlásállandója λ és a keletkezett leányelem magjainak kezdeti száma D_0 , meghatározható a kőzet kora. Ehhez meg kell mérni a kőzetmintában található radioaktív anyaelem és a leányelem koncentrációját. A mérés általában nagy pontosságú, gyorsítókhöz kapcsolt tömegspektrométerekkel történik, amelyek bár az izotópok tömegeit mérik, de pontosabban adnak meg tömegarányokat. Ha a leányelem egy stabil, nem bomló izotópjának koncentrációját is megmérjük D^* és ezzel elosztjuk az egyenletet, ebben a pontosan mérhető mennyiségek, D/D^* és M/D^* fognak szerepelni,

A tömegspektrométer (MS) egy olyan analitikai műszer, amely ionizálja a minta kémiai specieseit, molekulákat, atomokat és az ionokat a tömeg/töltés arányuk alapján szétválasztja. Egyszerűbben fogalmazva, egy tömegspektrum a minta összetevőinek tömegeit, tömegarányait eredményezi.



Sr és Rb tartalmú kőzet tömegspektrumának részlete

AZ IZOKRON KORMEGHATÁROZÁS ALAPEGYENLETE

$$\frac{D(t)}{D^*} = \frac{D_0}{D^*} + \frac{M(t)}{D^*} (e^{\lambda t} - 1)$$

Ez tulajdonképpen egy egyenes, az úgynevezett izokron, egyenlete.

$$y = a + bx$$

Az egyenes tengelymetszete a leányelem kezdeti izotóparánya, iránytangense a kőzet t korának függvénye.

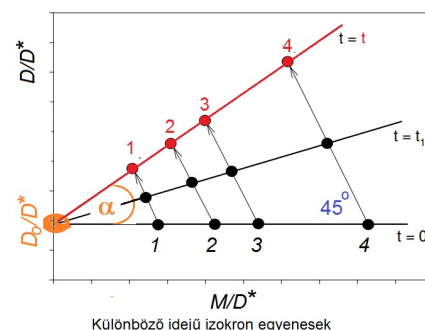
$$a = \frac{D_0}{D^*}, \quad b = \tan \alpha = (e^{\lambda t} - 1)$$

A kérdés már csak az, honnan lehet tudni a leányelem kezdeti izotóparányát D_0/D^* -ot?

Az azonos időben megszilárdult kőzetekben, vagy egy kőzet különböző részeiben, ásványokban, zárványaiban eltérő lehet az izotópok koncentrációja, azonban az izotópok arányai megőrződnek.



Emiatt a $t=t$ időben a kőzet több ásványának izotóparányait mérve, vagy több egy időben megszilárdult kőzetet mérve (1,2,3,4 az ábrán) a mérési pontok



Különböző idejű izokron egyenesek

a koordináta rendszerben ábrázolva egyenesre illeszkednek, amelynek meredeksége α kort, metszéspontja az y tengellyel, a kezdeti izotóparányt fogja megadni.

A kőzet megszilárdulásakor, a $t=0$ időben, a kezdeti izotóparányok az M/D^* tengellyel párhuzamos egyenesen helyezkedtek el. Említettük, hogy bár a kőzet különböző ásványaiiban eltérő lehet az izotópok koncentrációja, a koncentrációk arányai megegyeznek, mivel az olvadéban megvalósult arányokat tükrözik. A bomlás során az anyaelem egy magjából egy leánymag képződik. Emiatt a kezdetben az M/D^* tengellyel párhuzamos egyenesen elhelyezkedő mérési pontok, az idő múlásával – ahogy csökken az anyagok száma és nő a leánymagok száma, egy 45° -os egyenesen fognak elmozdulni, de az összes pont ismét egy izokron egyenesre fog esni. Az izokron iránytangensét megmérve, a bomlási állandó ismeretében kiszámítható a kőzet keletkezésének kora:

$$t = \frac{\ln(\tan \alpha + 1)}{\lambda}$$

Az izokron kormeghatározás alapegyenletének előnye, hogy mind az anyaelem, mind a leányelem jelen időben mérhető arányai D/D^* és M/D^* szerepelnek benne és nem kell ismerni a leányelem kezdeti izotóparányát. Ez a tengelymetszből kiadódik. Természetesen ez akkor igaz, ha a levezetésnél használt két feltételezés:

- az egy időben megszilárdult kőzetek kezdeti izotóparányai azonosak,
- a megszilárdulás óta sem anyaelem, sem leányelem, sem a stabil referencia izotóp nem szökött el és nem is gazdagodott külső forrásból, teljesül

Ha ezek a feltételek nem teljesültek, mert például a kőzet időközben ismét megolvadt, majd ismét megszilárdult, akkor a mérési pontok nem fognak egy egyenesre esni és ez azonnal kiderül.

KŐZETEK KORA

A bolygónk és holdjának legrégebb kőzetei, a Naprendszer kialakulásának kezdeti szakaszában szilárdultak meg olvadt magmából. A későbbi kőzetek a köpeny tektonikus mozgásai és vulkanikus tevékenység során képződtek.

Mai ismereteink szerint a Föld mintegy 4,5 milliárd évvel ezelőtt alakult ki egy protoplanetáris ködből. A kialakulását követően a földkéreg jelentős hányada olvadt volt a korai gyakori ütközések miatt. A Hold valószínűleg egy Mars méretű égitesttel történt ütközés során szakadt ki a Föld korai, de már réteges anyagából. Az ütközés során nagy mennyiségű anyag dobódott ki bolygónk köpenyéből a környezetébe. Az eseményt alátámasztja az a tény, hogy a Hold sűrű-

sége sokkal kisebb, mint a Földé. A kidobott anyag később ütközések sorozatában összetömörült, égitesté állt össze, kialakult a Hold.

4,1 milliárd évvel ezelőtt mintegy 300 millió éves, a bolygófejlődést lezáró kataklizma, a „késői nagy bombázás” játszódott le. Ezalatt az időszak alatt a korábbinál jóval nagyobb számú aszteroida ütközött a Földdel és a Holddal is, ismét megolvadt a föld- és holdkéreg korábban megszilárdult kergét, intenzív vulkáni tevékenységet okozva. A becsapódások intenzitásának csökkenésével csökkent a felszín hőmérséklete is és az olvadékból lassan kialakultak kőzetek, a bolygónk és kísérőjének szilárd kerge. Bolygónk korai fejlődésének fenti történetét földi és holdi kőzetminták, meteoritok radiometrikus kormeghatározásokkal nyert adatai támasztják alá. A földkéreg legidősebb kőzetei 3-3,8 Mrd évesek, bár ismert néhány korai, 4-4,4 Mrd éves cirkonium-szilikát, ún. cirkon ásvány is. A cirkon kristályai savanyú magmából gránitokban képződtek. A Föld eddig ismert legrégebbi, radiometrikus $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ és

$^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ kormeghatározás alapján 4,4 Mrd éves darabja, gránitkőzet zárványai-ból származó cirkon ásvány, 1999-ben került elő Nyugat-Ausztráliában.

1969 és 1972 között az Apollo 11-16 Hold expedíciók során a NASA űrhajósai 384 kg kőzetmintát gyűjtöttek és hoztak vissza a Földre. 1970 és 1976 között a szovjet Luna program keretében három űrszonda robotjai 0,326 kg talajmintát szállított vissza a Földre. Az Apollo 11-16 missziók során begyűjtött holdkőzetek geokronológiai vizsgálatai alapján a Hold kialakulásának története is két fő szakaszra bontható. Az első korai szakaszban (4,4-4,5 Mrd év), alakult ki többségében a magmából kikristályosodott és a felszínre került plagioklász kristályokból álló anortozit kőzetből összeállt primitív kéreg.

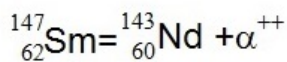
A plagioklászok a földpátok csoportjába tartozó a $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ és a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ összegképletű ásványok. Fontos képviselőjük az anortit ásvány, mely tetraéderei háromdimenziós hálózatot alkotnak. A belőle felépülő kőzetet anortozitnak nevezik.

A holdi bazaltos kőzetek jellemző ásványai az anortit, ilmenit, olivin és a piroxén.

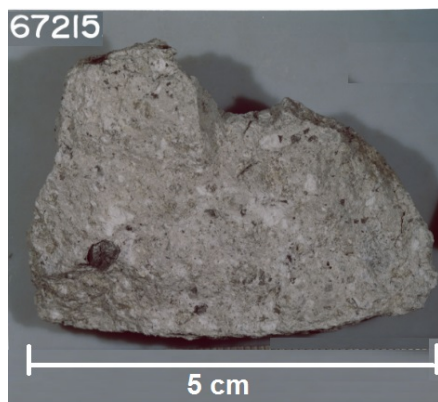
A Hold korai kerge a kialakulásának idejében kezdődött meg és az extenzív meteor és aszteroida becsapódásig tartott. A holdi kéregbe történt becsapódások nagy medencéket (mare, tengerek) alakítottak ki a Holdon. A Hold felénk eső oldalán ezeket a körkörös medencéket a becsapódások okozta bazaltláva folyások töltötték föl. A holdi vulkanizmus hosszú ideig eltartott és a láva nagy távolságokon, vékony rétegekben terült szét. Az Apollo expedíciókon a Földre hozott holdkőzetek kora 4,2 és 3,2 milliárd év közé esik. Azonban az Apollo 16 expedíció űrhajósai által gyűjtött minták közül néhány, például a 67215 szám-mal megjelölt kőzet kora, $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ izokron kormeghatározással 4,46 milliárd évesnek adódott. Feltételezhetően ez minta a holdkéreg kialakulásának korai szakaszából származik. A ^{147}Sm felezési ideje 106 Mrd év.

A Föld és a Hold (forrás: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solar/picsol/moonearth.jpg>)

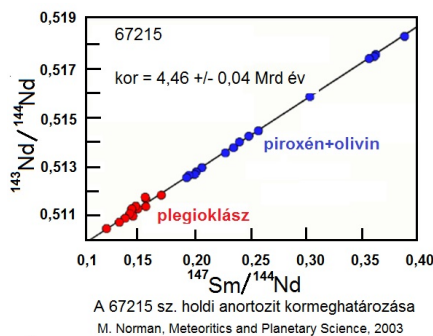




$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_0 + \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} (e^{\lambda t} - 1)$$



A legidősebb holdkőzet (Apollo 16)



Az Apollo 15 leszálló helyéről, a Hadley Rille lávafolyással feltöltött medence (mare) széléről nyert kőzet, (Holdminta 15415), jóval későbbi korban, 3,3 milliárd évvel ezelőtt szilárdult meg. A minta korát $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$ izokron kormeghatározással állapították meg. A meghatározás során stabil izotópnak a 86 tömegszámú Sr izotópot használták fel. Az izotóparányokat nagyfelbontású tömegspektrométerrel határozták meg. Az előzőekben ismertetett izokron módszer illusztrálására az alábbiakban a számítást részletesen végigkövetethetjük.

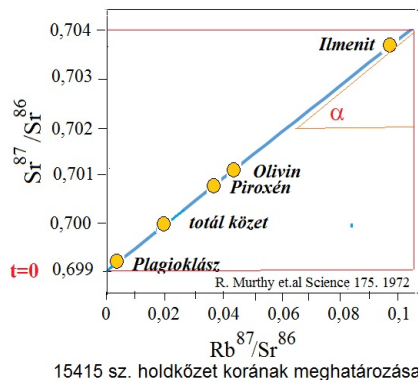
A Naprendszer más bolygójának anyagából is érkeznek bolygókra kőzetek, meteoritok formájában. Az egyik legkoro-

$^{86}_{38}\text{Sr}$	$^{87}_{38}\text{Sr}$	$^{88}_{38}\text{Sr}$
$^{85}_{37}\text{Rb}$		$^{87}_{37}\text{Rb}$



$$T_{1/2} = 4.8 \times 10^{10} \text{ év}$$

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_0 + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} (e^{\lambda t} - 1)$$



x	y
$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
0	0,699
0,105	0,704
Δ	0,105
	0,005

$\text{tg } \alpha = \Delta y / \Delta x$	0,0476
$\ln(\text{tg } \alpha + 1)$	0,0469
$\lambda \text{ (1/év) } *$	$1,42 \cdot 10^{-11}$
$T_{1/2} \text{ } ^{87}\text{Rb} \text{ (év) } *$	$48,8 \cdot 10^9$
t (év)	$3,30 \cdot 10^9$

* laboratóriumban mért adat

^{86}Sr stabil izotóp

15415 sz. holdkőzet kormeghatározása

sabb, az Antarktiszon talált ALH84001 megnevezésű, Marsról származó olvadt kőzetből kristályosodott meteorit. A kutatók szerint a kőzetdarabot, valószínűen 16 millió évnél korábban, egy a Mars felszínére becsapódó kisebb aszteroida ütötte ki a bolygóközi térbe. Ezt követően aztán a Föld és a Mars között keringve, közelítőleg 13 000 évvel ezelőtt csapódott be az Antarktisz jegébe, ahol 1984 decemberében megtalálták.

Érdekes kérdés, honnan lehet tudni, hogy a 84001 a Marsról származik? A laboratóriumi vizsgálatok alapján kiderült, hogy a mintában, a nyomokban található gázösszetevők aránya, megegyezett a marsi légkör gázainak arányával. Az utóbbi jól ismert a *Viking* űrszonda, a *Mars Global Surveyor* és a *Mars Odyssey* Mars körül keringő űrszondák mérései alapján.



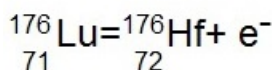


ALH84001

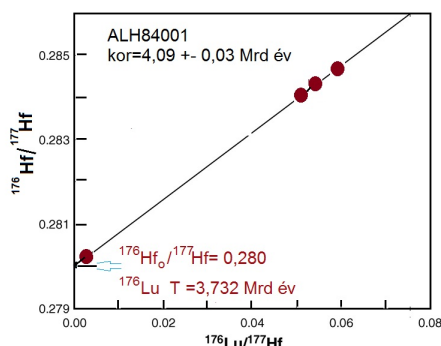
A Mars légkörének összetétele jelentősen eltér mind a Vénusz, mind a Föld légkörének összetételétől. Érdekes megjegyezni, hogy a mintában szerves szénvegyületeket is kimutattak, melyekről hosszú ideig vita folyt a kutatók között, hogy biológiai vagy nem biológiai eredetűek-e.

A kőzet korát $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$ Hafnium, anya- és leányelemek arányának mérésével $4,09 \pm 0,03$ milliárd évesnek találták. Stabil izotópként a 117 tömegszámú hafnium izotópot használták a mérések során. A 176 tömegszámú lutécium felezési ideje $38,5$ Mrd év.

A kőzetek radiometrikus kormeghatározása megbízható eszközt nyújt a bolygónk történetének felderítéséhez, beleértve a Földnek



$$\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} = \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_0 + \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} (e^{\lambda t} - 1)$$



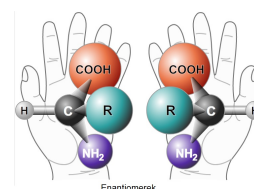
Az ALH84001 sz. marsi meteorit kormeghatározása
T.J. Lapen et al. Science 328, 347, 2010



15 000 éves szibériai mamutcsontváz
(80%-a eredeti csont)

és a Holdjának, továbbá a bolygóközi térből érkező meteoritok korának és a vulkáni aktivitás kronológiájának feltérképezéséhez is. De a módszer nem csak a Naprendszerünk evolúciójának kronológiáját képes felderíteni. A fossziliákban is órák rejtőznek. A radiometrikus kálium-argon, az urán-ólom és a $\text{C}14$ kormeghatározást már a huszadik század elejétől kezdve alkalmazzák csontok, csontvázak, fossziliákba ágyazott, elhalt egysejtű és többsejtű élőlények korának meghatározására is. Radiometrikus módszerrel határozták meg az egyik legkorábbi maradvány, egy cianobaktérium $3,5$ milliárd éves korát és számos mamutcsont és elődeink csontjainak életkorát is.

A fossziliák korának meghatározására a radiometrikus mellett több más módszer is felhasználható. Ilyen a *kémiai kormeghatározás*, amely a minta korát kémiai összetétele alapján becsüli meg. Ez akkor használható, ha a minta valamelyik kémiai összetevője lassú, de ismert sebességgel változik az idő folyamán. Például az eltemetett csontok foszfátionjait lassan lecserélik a talajvízben levő fluoridionok és így a fluoridion koncentrációjának mérésével megállapítható, hogy a csont mennyi ideje volt betemetve. Egy másik kémiai analitikai technika azt használja fel, hogy az élő szervezetek aminosavai kizárólag, a síkban poláros fényt balra forgató optikai izomerek. A halál beálltát követően azonban az aminosavak racemizálódnak, megjelennek a jobbra forgató aminosavak is és megkezdődik a racém elegy fokozatos kialakulása. Merve a csontok balra és jobbra forgató aminosavainak arányát megbecsülhető a koruk. Az optikai izomeria neve onnan származik, hogy az egymással tükörképi viszonyban álló molekulák elforgatják



a lineárisan polarizált fény síkját. Az ilyen optikai aktivitást mutató molekulák (királis molekulák) egymással fedésbe nem hozhatóak. A királis molekulapár alkotóit enantiomereknek nevezzük. Az enantiomerek ellentétes irányban forgatják el a fény síkját. A forgatás irányát pozitívnak tekintjük és a vegyületet jobbra forgatónak nevezzük, ha a forgatás az óramutató járásával megegyező irányú (jelölése +). Ellenkező esetben a vegyület balra forgató (jelölése -). Az enantiomerek 1:1 arányú optikailag inaktív elegyét, racém elegyet nevezzük.

Furcsa módon az élőlényekben is van egy óra, amely méri, hogy milyen régen váltak el elődeiktől. Ez sem ketyeg és ennek sincs mutatója. Ez egy „molekulás óra”, amellyel a fehérjék szerkezeti különbségei alapján mérik az egyes fajok kialakulásának idejét, illetve rokonsági viszonyait. Minél nagyobb a különbség két faj fehérjéinek szerkezete között, annál nagyobb a szétválásuk óta eltelt evolúciós idő. A fossziliák említett kormeghatározási módszereit a magazin egy következő számában fogjuk ismertetni.

Pálkás Gábor



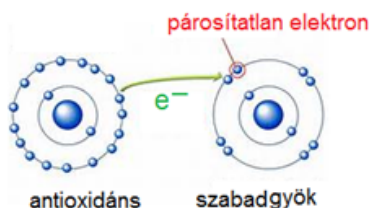
OLVASNIVALÓK

- R. J. Walker, et al.,
Earth and Planetary Science Letters, 87 (1988) 1-12
- R. Murthy, *Science* 175, p420
- T.J. Lapen et al. *Science* 328, pp. 347-351
- Simon A. Wilde et al., *Nature* 409, 11 January 2001
- E. Rutherford, F. Soddy: *The Cause and Nature of Radioactivity I, II. Philosophical Magazine IV*, 370-96, 569-85 (1902)
- M. D. Norman et al., *Meteoritics & Planetary Science* 38, Nr 4, 645-661 (2003)
- Nagy Sándor, *Radiometrikus kormeghatározás*
- Simonyi Miklós, *Kémiai Panoráma* 4. , 5. és 11. száma.
- Ménész András, Krascšenits Zoltán, *Kémiai Panoráma* 15. száma

Korunk kórja ellen

A civilizációs betegségek (pl. szív és érrendszeri betegségek, a kettes típusú diabetes) kialakulásában, a mozgáshiány, a stressz és a környezetszennyezés mellett jelentős szerep jut a helytelen táplálkozási szokásoknak, a kevés zöldség és gyümölcs fogyasztásnak.

A szabadgyökök reaktív oxigén-, nitrogén-, kén- vagy szénközpontú párosítatlan elektronnal rendelkező molekulák, illetve molekulafragmensek, amelyek gyorsan reakcióba lépnek más molekulákkal elektronszerzés céljából. Egyesek a sejtekben lejátszódó természetes biokémiai oxidációs folyamatokban keletkeznek és részt vesznek a sejtciklus szabályzásában, a sejtek anyagcsere folyamataiban. De keletkezhetnek külső hatásokra, mint pl. ultraibolya sugárzás, dohányfüst, vegyi anyagok, környezetszennyezés és stressz hatására is.

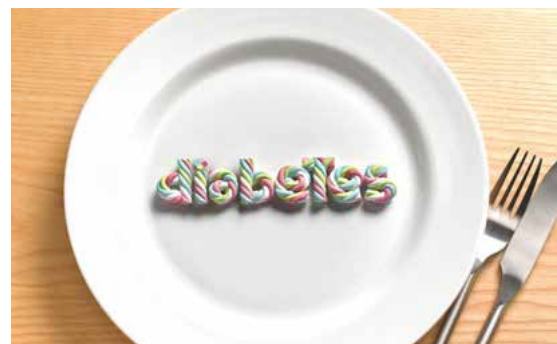


A szabad gyökök a lipideket alkotó zsírsavmolekulákat, a szénhidrátokat, fehérjéket és nukleinsavakat is károsíthatják. Számos civilizációs betegség a szervezetben képződő szabadgyökökkel hozható összefüggésbe. A szabadgyökök oxidációs hatása ellen szervezetünk antioxidáns lipofil (E-vitamin, A-vitamin, béta-karotin) vagy hidrophil (C-vitamin) vegyületekkel, aminosavakkal, polifenolokkal, a Q10 koenzimmel és nyomelemekkel (szelén, cink) általánosan antioxidáns molekulákkal védekezik. Az antioxidáns vegyületek egy részét szervezetünk elő tudja állítani,

a többi külső forrásból, táplálkozással juthat szervezetünkbe.

A polifenolok fenol egységeket tartalmazó eltérő komplexitású molekulákból állnak, az egyszerű molekuláktól a nagymértékben polimerizált szerkezetekig. A polifenolok a növények másodlagos metabolitjai, az ultraibolya sugárzás és a kórokozókkal szembeni védekezésben van szerepük. Megtalálhatók a lenmagban, gyümölcsökben – különösen a színes bogyós gyümölcsökben –, fűszerekben, zöldségekben és italokban is.

Az elmúlt évtizedekben intenzív laboratóriumi kutatás és klinikai kísérlet is folyt a növényi forrású polifenolok antioxidáns hatásainak felderítésére. Az elvégzett vizsgálatok eredményei valószínűsítették, hogy a növényi polifenolokban gazdag élelmiszerek hosszú távú fogyasztása védelmet nyújthat a rákos megbetegedések, a szív- és érrendszeri betegségek, a cukorbetegség, az osteoporózis és a neurodegeneratív betegségek kialakulása-



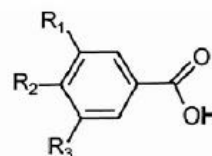
val szemben.

Polifenol vegyületek a fenolos savak, a flavonoidok, a lignánok és a kevésbé gyakori sztilbénok. Néhány fontos példát alább mutatunk be.

FENOLOS SAVAK

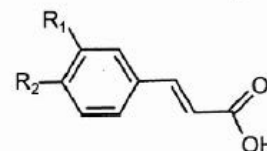
A fenolos savak bőségesen megtalálhatók az élelmiszerekben és két osztályba sorolhatók: a benzoésav hidroxil származékai (szalicilsav, galluszsav) és a fahéjsav hidroxil származékai (kávéssav, kumársav).

Hidroxil-bezoésav



$R_1 = R_2 = OH, R_3 = H$: Protokatekinsav
 $R_1 = R_2 = R_3 = OH$: Galluszsav

Hidroxifahéjsav



$R_1 = OH$: Kumársav
 $R_1 = R_2 = OH$: Kávéssav
 $R_1 = OCH_3, R_2 = OH$: Ferulasav

élelmiszer		mg/100g
szegfűszeg	fűszer	15 188
borsmenta	fűszer	11 960
ánizs	fűszer	5460
kakaópor	kakaóbab kivonat	3448
mexikói oregánó	fűszer	2319
zeller gumó	zöldség	2094
berkenye	gyümölcs	1756
fekete csokoládé	kakaópor, kakaóvaj	1664
lenmag	mag	1528
fekete bodza	gyümölcs	1359
gesztenye	termés	1215
orvosi zsálya	fűszer	1207
rozsmaring	fűszer	1018
fadorkmenta	fűszer	956
kakukkfű	fűszer	878

A legtöbb polifenolt tartalmazó élelmiszer

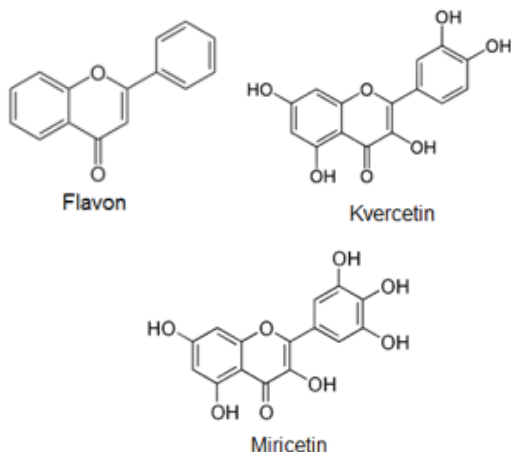


„Számos civilizációs betegség a szervezetben képződő szabadgyökökkel hozható összefüggésbe.

A fogyasztható növények hidroxi-benzoésav tartalma általában alacsony, kivéve bizonyos vörös gyümölcsöket, fekete retket, hagymát és a lenmagot. A hidroxi-fahéjsav és származékai gyakrabban előfordulnak, mint a hidroxi-benzoésavak.

FLAVONOIDOK

A flavonoidok a flavon vagy izoflavon molekula hidroxi-származékai. A leggyakrabban előforduló flavonoidok a kvercetin és a miricetin.



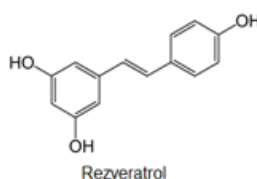
Több fajta flavonoid ismert, amelyek közül sok felelős a virágok, a gyümölcsök és a levelek vonzó színeiért is.

A gyümölcsök közül jelentős flavonoid források a bogyósok, az olajos magvak, köztük a dió. Nagy mennyiségű kvercetin mutatható ki a vörös- és lilahagymában, a sósókában és a spenótban. A miricetin jelentős mennyiségben előfordul a dióban, az eperben, a szederben, a fehérrépában és a petrezselyemzöldben is.



SZTILBÉNEK

A sztilbének két aromás csoportot tartalmaznak, amelyeket transz-állású etilén-híd kapcsol össze. Előfordulásuk növényekben meglehetősen alacsony. Kivétel a rezveratrol amely koncentrált formában megtalálható a szőlőmagban, de ezen kívül nagy mennyiségben fellelhető a vörösborban valamint az áfonyában és az étcsokoládében is.



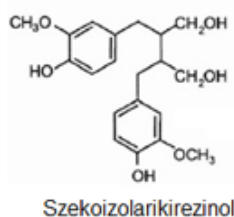
bek között, a cukorbetegség, a kardiovaszkuláris problémák, a rák és az öregedés kialakulása és progressziója ellen. Bár az elvégzett vizsgálatok több biológiai hatására fényt derítettek, a hatások mechanizmusára tett javaslatok jelenleg csak potenciális mechanizmusokként tekinthetők, az alapvető mechanizmusuk továbbra is tisztázandó feladat. A polifenolok szerepe az egészség megőrzésében még mindig termékeny kutatási terület. Mindenesetre a jelenleg felhalmozódott ismeretek alapján, a polifenolok nagy reményt nyújtanak a krónikus betegségek megelőzésére.

A szerkesztőség

LIGNÁNOK

A lignánok két fahéjsav-maradék dimerizációjával képződő difenol vegyületek. Leggazdagabb forrásuk a lenmag, amely a szekoizolarikirezinolt, illetve pontosabban szekoizolarikirezinol-diglükozid lignánt tartalmaz. Jelentős a napraforgómag és a szegfűszeg lignán tartalma is.

Az elmúlt évtizedekben több tanulmány kimutatta, hogy a polifenolok vagy a polifenolban gazdag élelmiszerek fogyasztása sok krónikus patológiai állapot, több-



IRODALOM

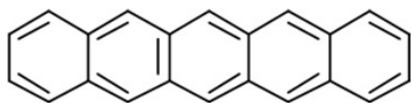
Antus Sándor, Mátyus Péter, Szerves Kémia III. Kanti Bhooshan Pandey and Syed Ibrahim Rizvi, *Med Cell Longev.* 2009 Nov-Dec; 2(5): 270–278.
Jennifer L. Adolphe, Susan J. Whiting, Bernhard H. J. Juurlink, Lilian U. Thorpe and Jane Alcorn, *British Journal of Nutrition* 2010, 103, 929–938.
Claudine Manach, Augustin Scalbert, Christine Morand, Christian Rémésy, and Liliana Jimenez, *Am J Clin Nutr* 2004, 79:727–747.
J Perez-Jimenez, V Neveu, F Vos and A Scalbert, *European Journal of Clinical Nutrition* 2010, 64, S112–S120.
Scalbert A, Manach C, Morand C, Rémésy C, Jimenez L, *Crit Rev Food Sci Nutr* 2005, 45, 287–306.
Phenol-Explorer database, <http://phenol-explorer.eu/>
Kószegi Lídia, A lenmag, *Kémiai Panoráma* No17, 2017.

A PENTACÉNSZINTÉZIS

Vegyészi oklevelem megszerzése után 1958-tól három évet dolgoztam az ELTE Bruckner Győző professzor vezette Szerves Kémiai Tanszékén, mint gyakornok. Az itt eltöltött három esztendő feledhetetlenül szép időszaka volt életemnek. Külön hálás vagyok a Sorsnak, amiért megajándékozott azzal a két csodálatos hónappal, amikor egy laboratóriumban dolgozhattam a Proffal, asszisztálhattam munkájához a pentacén szintézis kidolgozásában. Így egészen kivételesen szerencsés embernek érzem magam, amiért, bár csak rövid időre, de ilyen közel kerülhettem Hozzá. Akik Őt közelről ismerték, megértik, mit jelenthetett számomra ez a két hónap!

A pentacén szintézis kidolgozásában a Prof megkérdőjelezhetetlenül fontos szerepet játszott¹ annak ellenére, hogy Ő akkor már hosszú évek óta tankönyvének írásával foglalkozott, a laboratóriumokba csak látogatni járt, dolgozni sosem. A pentacén szintézissel kapcsolatos történetek mégis utólagos szépítés nélküli bepillantást engednek a laikus ember által gyakorlati indoklatlanul csodált kutatómunkába, és felhívják a figyelmet arra, hogy a kutatásban milyen fontos szerepet kaphatnak a véletlenek.

1959-ben a Szerves Kémiai Tanszék a REANAL Finomvegyeszergyártól néhány nagy értékű organikus vegyület, többek között 100 g pentacén elkészítésére kapott megbízást.



Pentacén

A Bruckner-tanszék szelleme abszolút demokratikus volt. A tanszékvezetőtől a legfiatalabb gyakornokig mindenki egyformán részesedett az ipari munkák bevételéből, és a laboratóriumi asszisztencia is szépen keresett. Ha emlékeztem nem csal, a tanszemélyzet minden tagja fejenként kb. 24.000 Ft-ot keresett ezen az ipari munkán, ami 1959-ben igencsak szép pénz volt. A segédszemélyzet – laboránsok, takarítónők –



Bruckner Győző

vegyész

1900-1980

tanszék által javasolt mértékű jutalmazását a kari KK-bizottság nem hagyta jóvá, sokallta. Ezért a nekik szánt pénzt részben mi vettük fel, és zsebből fizettük ki őket. Ugyanakkor az is természetes volt, hogy mindenki legjobb tudása szerint, maximálisan kiveszi részét a könyűnek egyáltalán nem ígérkező munkákból. Kivétel volt Müller Sándor professzor, ahogyan mindnyájan hívtuk, Epus, aki nem vett részt a REANAL-os munkákban, és gyanítom Kovács Kálmán docens sem, viszont a fizetésből hozzánk hasonló mértékben részesültek. *Bruckner* professzor úr a pentacén szintéziséért felelős csoporthoz csatlakozott, melynek későbbi felesége, *Adrienn*, akkor még *Karczag Ivánné* és *Mészáros Miomír (Mió)*, *Körmendy*

Károly és jómagam voltunk tagjai. Sajnos már csak egyedül én vagyok életben. Azért csatlakozott ehhez a csoporthoz, mert 100 g pentacén elkészítése volt a megoldandók közül az egyik legproblematisabb feladat. Egy esetleges kudarc pedig még a tanszék presztízsét is megnyírálhatta volna.

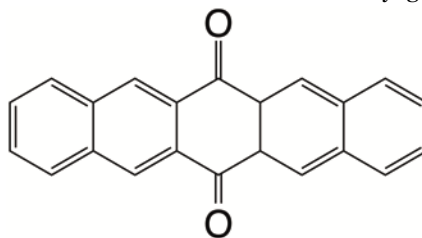
A Prof ténylegesen csak akkor csatlakozott a pentacén-teamhez, amikor – elsősorban Mióval folytatott több hónapos kísérleti munkánk eredményeképpen – egyre nyilvánvalóbbá vált, hogy 100 g anyagot az ismert eljárások egyikével sem tudunk elkészíteni. Hogy milyen eljárásokat próbáltunk ki, nem tudom már. Csupán néhány kép él emlékezetemben. Az egyik, amikor a B. épületben, a II. emeleten, a teraszról nyíló vegyifülkében Mióval és laboránsunkkal, Vinczellér Lajos bácsival több, mint egy mázsa nátriumamalgámot készítettünk. Lajos bácsi mokkacukor nagyságú darabokra szelte a nátriumot. A fémdarabkákat Mió felszúrta egy általa üvegrúdból erre a célra készített türe. A tűt átadta nekem, én pedig higany alá nyomtam a nátriumot. Néha percekre elveszítettük a hallásunkat olyan vehemens csattaná-

„Ez még semmi, professzor úr kérem, ez még semmi!”

TÖRTÉNETE

sok kísérték a két fém egyesülését. Mire az amalgámkészítést befejeztük, Lajos bácsi balkezén a mutatóujj szabályosan átlukadt. Egyre kilátástalanabbnak látó kísérleteink hatására Adrienn elkezdett aggályoskodni, mint később kiderült, teljes joggal, vajon határidőre el tudunk-e készülni az anyaggal? Én Miőt védve alaposan összeveszttem vele. Komolyan persze nem veszekedtünk, mindössze egy jót ordítottunk egymással. Ma is magam előtt látom Kucsman Árpád döbbsé arcát, ahogy figyelte hangos szóváltásunkat. Adrienn nyilván elmondta a Profnak aggályait, és gondoltam ennek volt tulajdonítható, hogy ezután már ő is bekapcsolódott a kísérleti munkába. Addigra már kiizzadtunk kevés dihidropentacént. Ennek magas hőfokon és vákuumban rézporral kiváltott dehidrogénezése vezetett volna a vágyott pentacénhez, mely az adott körülmények között kiszublimált volna a reakcióelegyből. Elég reménytelennek látszott ezen az úton összekotorni 100 g pentacént. Ennek ellenére a Prof a kísérlet előtt azt latolgatta, hogy ha nem megy másként, mindenkit kötelezni fog egy-egy szublimációs kísérlet elvégzésére. Ballépésem, amit ennél a vákuum szublimációnál elkövettem, a mai napig éles emlék maradt. Alkalmassá vákuumszivattyú csak abban a laborban volt, ahol Mióval dolgoztunk, így itt raktuk össze a szublimáló berendezést. Az én dolgom lett volna a szivattyú előtt lévő csap kinyitása, a rendszer vákuum alá helyezése. Igen óvatosan elforgattam a csapot. A Prof kétszer is megkérdezte: - „Ráadtad a vákuumot?” - „Igen” - feleltem. - „No, akkor menjünk teázni” - mondta, és átmentünk a szomszédos Prof-laborba elfogyasztani a szokásos délutáni teát. Amikor tíz-húsz perc múlva visszamentem megnézni, mi történt, meglepetéssel tapasztaltam, hogy az edény, ahová vártuk a pentacént állí-

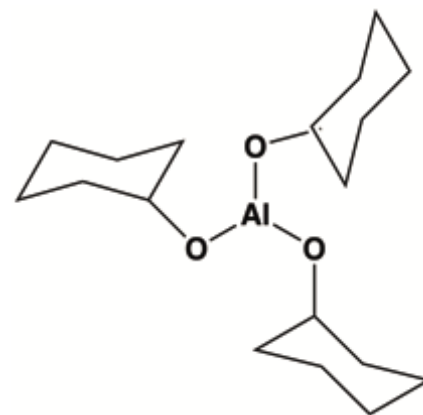
tólagos szép, mélykék kristályait, üres volt, a rézporral összekevert dihidropentacén viszont megfeketedett, elszenesedett. Pillanatok alatt rádöbbenem, mi történt. Elfelejtettem, hogy – a szivattyút védendő – Mióval mi két csapot építettünk a rendszerbe, én viszont csak az egyiket nyitottam ki! Rettentően restelltem baklövésemet. Jellemző Bruckner Győzőre, ahelyett, hogy letolt volna figyelmen kívül, még ő vigasztalt. Később megtanultam, hogy minden rosszban van valami jó, csak meg kell találnunk. Így ma már azt gondolom, talán ügyetlenségem némi katalizátorként hatott a Profra, amikor eldöntötte, hogy teljesen új eljárást kell kidolgoznunk a pentacén előállítására. Az új eljárás megtalálásában fontos szerephez jutott egy keményfedeles, vastag fűzet. Ebbe a fűzetbe írtam össze a pentacénre vonatkozó adatokat, melyeket a szakirodalomban találtam. Többek között feljegyeztem a könnyen elkészíthető pentacén-6,13-kinont. Arra természetesen nem gondoltam, hogy ez a vegyület szintézisünk alkalmas kiindulási anyaga



Pentacén-6-13-kinon

lehet. Csak, mint érdekes pentacén származékot regisztráltam. A Prof döntését követően Adriennek előrukkoltam a fűzetemmel. - „Adjá csak ide, szombaton úgyis jön hozzám a Prof, majd megmutatom neki, és akkor nyugodtam át tudja nézni” - mondta Adrienn.

„Hát megvan, a kinonból fogjuk megcsinálni a pentacént!” - lelkesedett hét-főn reggel a Prof, amikor találkoztunk.

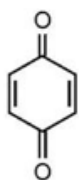


Aluminium-ciklohexanolát

„De hát, hogyan? – kérdeztem. – „Egy kinont csak át tudunk alakítani szénhidrogénné” – hangzott a megnyugtató válasz.

Mindenesetre nekiláttunk a kinon szintézisének. A kinon szintéziséhez szükséges vegyületek közül két anyagot úgy tűnt - nem tudunk időben beszerezni. *Bruckner* professzor úr ekkor tanácskezelőből anyagbeszerzővé „avanzoalt”. Ennek eredményeképpen néhány óra múlva megjelent *Lévai Július* barátunk és a Szerves Vegyipari Kutatóintézetből meghozta a kinonszintézis egyik kiindulási anyagát, az o-xilolt. Amikor eldöntöttük, hogy a redukciót alumínium-ciklohexanoláttal fogjuk végrehajtani a Prof közbenjárása után már másnap elmehettünk a Fémipari Kutatóintézetbe, ahonnan annyi négykilences tisztaságú alumíniumot bocsátottak rendelkezésünkre, amennyi – mint később kiderült – akár 1 kg pentacén előállításához is elegendő lett volna.

Időközben *Kucsman Árpád*, akinek mellesleg semmi köze nem volt a pentacén szintéziséhez, megtalálta a legegyszerűbb eljárást a kinonszintézis egyik alapanyagának előállítására. Mindezt csak azért említettem, hogy érzé-



1,4-benzokín

keltessen, mennyire egymást segítve dolgoztunk akkoriban a Bruckner-intézetben.

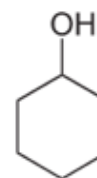
Minden feltétel adva volt tehát, hogy nekilássunk a szintézisnek. Néhány hét intenzív laboratóriumi munka után kezünkben volt a kinon.

Ezekben a laboratóriumi munkákban a Prof nem vett részt. Nem emlékszem már, négyünk közül ki, melyik lépést csinálta. Az o-xilol oldallánc brómozását én végeztem a hallgató labor ablakában. Kitűnő ultraibolya fénykatalizátorként működött az ablakba tűző nyári nap. A gázkivezető csövet nemes egyszerűséggel kihajlítottam az ablakon. A kiáramló gőzök gyönyörű vörösre színezték az épület frissen festett élénksárga falát. Erről akkor szereztem tudomást, amikor

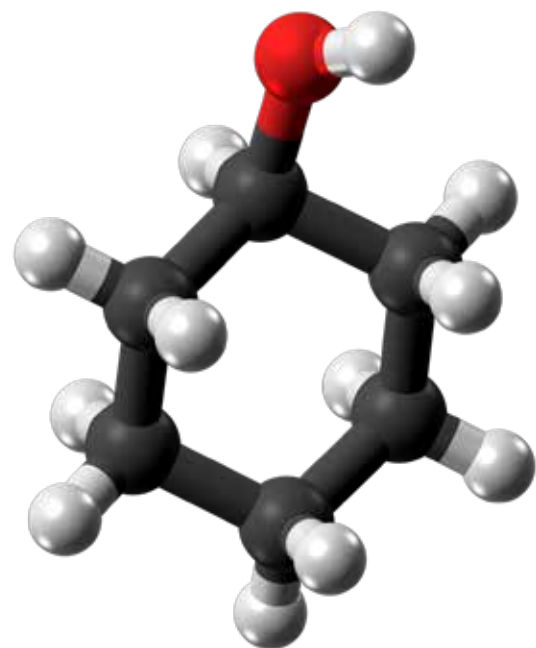
az intézetbe érkező Adrienn és a Prof felkiabáltak a Trefort-kertből figyelmeztetve lustaságom következményeire. A kinon közvetlen prekursorait csak össze kellett önteni szobahőfokon, ez egy igen egyszerű reakció volt. Az anyag 140-szeres dimetilformamidból történő átkristályosítása azonban mindig megizzasztott. Ez volt első személyes találkozásom a dimetilformamiddal, ezzel a kiváló oldószerrel, melyről akkor még nem sejthettem, milyen fontos szerephez jut később nukleotidkémiai kutatásaimban. Készült a kinon, de még mindig nem tudtuk, hogyan fogjuk az anyagot pentacénné átalakítani. A sok-sok munkától fáradtan egyik este betámolyogtam a könyvtárba. Találomra levettem a frissen érkezett folyóiratok polcáról az Indian Journal of Chemistry utolsó számát. Ezt a folyóiratot korábban sosem néztem meg. Inkább csak pihenésből, unottan, érdektelenül lapozgattam. Egyszer csak megakadt a szemem egy képletsoron, mely többek között felvázolta egy elég bonyolult szerkezetű kinon szénhidrogénné történő redukcióját alumínium-ciklohexanoláttal. Mindjárt elmúlt a fáradtságom. Azonnal megkerestem az eljárást, melyre a cikkben hivatkozás történt, s mely az

antrakinon antracénné történő átalakítását írta le. Másnap jelenthettem a Profnak, hogy valószínűleg kezünkben van a módszer, amivel a kinont pentacénné tudjuk redukálni.

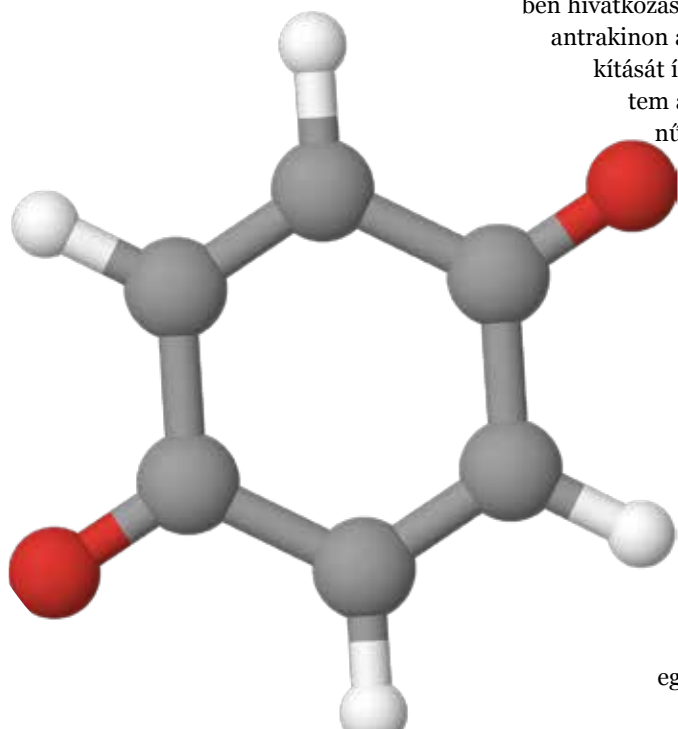
Így a kinon redukcióját pentacénné alumínium-ciklohexanoláttal valóban sikerült megvalósítanunk. Az alumínium-ciklohexanolát képződése igen vehemens, exoterm reakció, olyannyira, hogy amikor kis léptékben először kipróbáltam, az egész reakcióelegy pillana-



ciklohexanol



tok alatt a Dimroth hűtőben jojózott. Szerencsére, volt helye ott bőven. Emlékszem, ezt az első kisléptékű sarzsot, 2 g kinonból kiindulva, késő este indítottam el a 6-os laborban. Már mindenki hazament, csak Szondi Tamás volt még benn. A sárga kinonnak az alumínátoldatban való feloldódását követően néhány perc múlva liláskék lett a reakcióelegy. Tamás még mondta, nini már itt is a pentacén. Miután 48 órás főzést írt elő a recept, én ezt nem akartam elhinni. Pedig Tamásnak igaza volt. Az előírt két nap elteltével valóban gyönyörködhattunk a lombik alján összegyűlt mélykék pentacén kristályokban. Úgy tűnt, semmi egyebet nem kell tennünk, mint kiszűrni az anyagot. A Proffal és Mióval neki is láttunk. A visz-





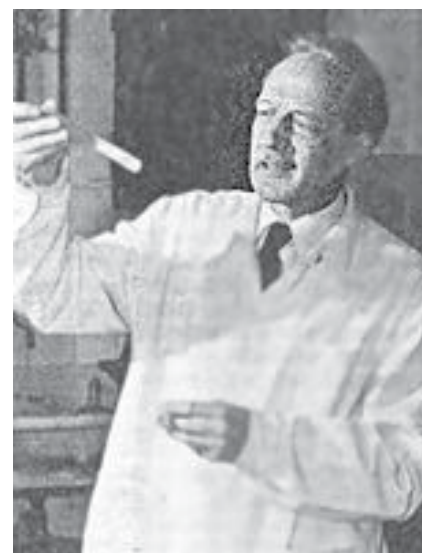
kózus oldatot nagyon nehéz volt szűrni, de kis térfogata miatt valahogy végül is sikerült. A Prof az esetleges anorganikus szennyezéseket eltávolítandó sósavat kért, hogy átmossa a csapadékot.

Kérését teljesítve ráöntöttem a szűrőre a sósavat. „Mit csinálsz?” – kiáltott rám a Prof, amikor meglátta az üvegen a címkét: 6N HCl. Látván, hogy a pentacén rá se hederít az erős savra, megnyugodott, és ismét megjelent arcán a jól ismert kedves, barátságos és megnyugtató mosoly. Nem így az első nagyléptékű sarzsnál. Gyakorlatlanságom nem számolt azzal a ténnyel, hogy több liter folyadék nem fér el egy Dimroth-hűtőben. *Bruckner* professzor úr hiába kért, kezdjem már hűteni a forrásnak induló reakcióelegyet, én makacsul hajtogattam: „ez még semmi, professzor úr kérem, ez még semmi!” Egészen addig, míg gázbevezető, kalcium-kloridos cső szanaszét nem repült, s a hűtőn és a lombik tubusain át nem kezdett kifelé zúdulni a forró ciklohexanol.

Akkor persze már nyomtam a jeges-vizes fürdőt a lombik alá. Mindez a 6-os laborban meglehetősen nagy nézőközönség előtt történt. Nemcsak a Prof, Adrienn, Árpád és én voltunk ott, hanem rajtunk kívül még néhány, a laborban valamiféle javítást végző szereplő is, akik abbahagyván munkájukat érdeklődve figyelték, mi a csuda lehet az a fontos kísérlet, aminek a végrehajtásában maga a professzor is részt vesz? Később Adrienn, célozva arra, hogy inkább tűrtem a kezemre folyó forró ciklohexanolt, semmint elengedtem volna a jeges-vizes fürdőt, nevetve mondta: „Jenőkém, maga boldogtalan, ha hetente legalább egyszer nem folyik a kezére a 160°-os ciklohexanol!” Szegény professzor úr látván baklövésemet és következményeit, elkeseredésében hazament ebédelni. Valahogy azután sikerült a reakciót megfékezni. Ennek eredményeképpen a reakcióelegy nagy része a lombikban maradt. *Bruckner* professzor úr otthonról telefonált és kérte, annak ellenére, hogy minden bizonnyal nedvességet kapott, ne öntsük ki az

alkoholátoldatot, hanem használjuk fel a redukcióhoz. Amikor ezt a sarzsot feldolgoztuk meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a pentacént nagy mennyiségű fehér anyag szennyezi, melyet sósavas mosással sehogy sem tudtunk eltávolítani. A Prof arra gondolt, hogy az alkoholát képződésnél a rendszer vizet kapott, és a fehér anyag valamiféle alumíniumhidroxid vagy oxid. Azt fontolgatta, hogy egy mozsárban sósavval eldörzsöli a fehér anyaggal szennyezett pentacént. Még szerencse, hogy mielőtt ehhez hozzáfért volna, Mió egy Bunsen-égő fölé tartotta spatuláját, melynek egyik végét előzőleg beleforgatta a fehér anyagba. A csapadék először elszenesedett, majd nyomtalanul eltűnt, otthagya névjegyét, miszerint ő szerves anyag nem pedig valamiféle öreg alumíniumoxid. Ekkor felnéztem a reagens polcra. Az első üveg, ami a szemem elé került a dimetilformamidos üveg volt. Egy kémcsőpróba pillanatok alatt azt bizonyította, hogy a dimetilformamid kiválóan oldja az ismeretlen fehér anyagot. Valószínű, hogy azért nyúltam a dimetilformamidos üveghez, mert ebből az oldószerből kristályosítottam a kinont. Megtanultuk tehát, hogyan kell izolálni a pentacént!

Ennek az első, végül is sikeres nagy sarzsnak a tapasztalatai alapján *Bruckner* professzor úr megtervezte, mennyi kinont kell még feldolgoznunk, hogy megkapjuk a kívánt mennyiségű pentacént. A tervezésnél a Prof azt is figyelembe vette, hogy a centrifugálás során az egyik centrifugacsövet véletlenül fellökte a könyökével, és így – véleménye szerint – az anyagnak mintegy nyolcadát elveszítettük. „Föncsuskám, hát hogy tudta fellökni a csövet?” – évődött nevetve Adrienn a Proffal. Ketten, *Mészáros Mió* és én, biztosra akartunk menni s az összes rendelkezésre álló kinont fel akartuk használni. *Bruckner* professzor úr nem engedte, s igaza lett. Utóbb hálás voltam döntése miatt, hiszen a megmaradt kinon később elengedőnek bizonyult a reakció optimális körülményeinek megállapítására.



A pentacént a reakcióelegy centrifugálásával izoláltuk. *Bruckner* professzor úr ragaszkodott hozzá, hogy a centrifugacsövek tisztítását és szárítását személyesen végezze. Hiába kérte laboránsunk, *Vincellér Lajos* bácsi, hadd mosogasson ő, nem hagyta. Ilyen gyönyörűségeken tisztára suvikszolt és gondosan kiszáritott üvegedényeket azóta sem láttam. Miért csinálta? – kérdezhetnénk. A válasz – úgy gondolom – egyszerű. Élvezte, szerette a laboratóriumi munkát, s jól tudta, hogy a mosogatás ennek a munkának igen fontos, egyáltalán nem lebecsülendő része.

Késő este volt, amikor elkészült ez az utolsó sarzs. *Mészáros Mióval* elhatároztuk, megréfáljuk a Profot. Többnek mondtuk az üres edény súlyát, mint az a valóságban volt. Úgy tűnt tehát, hogy a 100 g pentacénból hiányzik néhány gramm. Csak amikor főnökünk arcán állandósulni láttuk a fegyelmezett szomorúságot, akkor vallottuk be turpisságunkat. Négyen voltunk a 6-osban – a Prof, Adrienn, Mió és én, – amikor először együtt láttuk a 100 g pentacént. Boldogan vonultunk át a C épületbe elmesélni a nagy újságot az Intézetben még dolgozó kollégáknak. „Vigye talán a kicsi” – mondta Adrienn, és kezembe nyomták a nagy értéket tartalmazó kristályosító tálat.

A pentacénszintézist s különösen alumínium-ciklohexanolátos baklövésemet *Bruckner* professzor úr élete végéig szeretettel emlegette. 1975-ben írta egy levelében: „Veled kapcsolatban is melegeg válik az emlékezés, ha arra gondolkodom, milyen örömmel rottyogtattuk a ciklohexanolos lötytyöt és lestük a frissen ledöngölt pentacén súlyát.” Négy évvel később pedig egy nukleotidos munkámra reflektálva említette: „milyen enyhe körülmények alkalmazásával lehet ezeket az amidokat reakcióra készíteni, nem kell ciklohexanolos főzés, a reakcióelegy a hűtőn át nem mászik fel a plafonra.” Még azon a kötetlen beszélgetésen is emlegette, valamikor a hetvenes években, amikor a Kémikusok Egyesülete Szegedi Csoportjának meghívására pályájáról emlékezett.

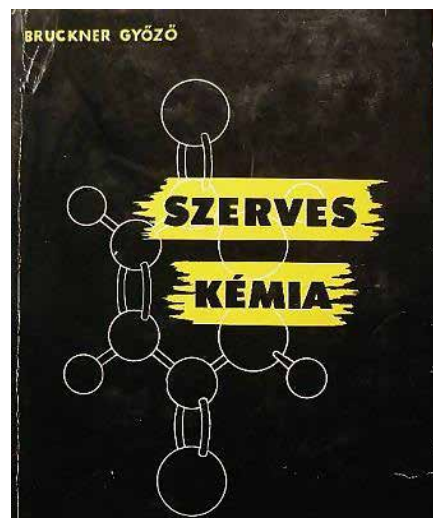
Ebben a pentacénes időszakban sokszor késő estig dolgoztunk. Délután a munkát csak az 5 óra körüli teázások szakították meg. Ha ránk esteledett, átmertünk a Múzeum kávéházba vacsorázni. Egyik kedvenc édességemet, a Gundel-palacsintát, *Bruckner* professzor úrnak köszönhetem. Ott a Múzeum kávéházban kóstoltatta meg velem először. A munka nem egyszer úgy elhúzódott, hogy mire hazaindultunk, nemcsak a C épületet, hanem a Trefort-kert kapuit is bezárták. Hogy kijuthassunk a Múzeum körútra fel kellett vernünk mély álmából *Stefán* nénit, a portást. Néha már az utolsó villamos is elment. Ilyenkor *Bruckner* professzor úr taxin vitt haza. Jól benne voltunk már a nyárban, mikorra a 100 g pentacén elkészült.



Mindnyájan megérdemelt szabadságunkra mentünk. Szeptember elején, amikor visszatértünk a tanszékre, *Bruckner* professzort a könyvtárban találtuk. Míg mi nyaraltunk, ő a rá jellemző alaposággal végigolvasta a pentacén irodalmat, és a kísérleti részt nem számítva megírt két cikket: egy előzetes közleményt a *Tetrahedron Letters* számára² és a szintézist részletesen leíró dolgozatot, amely azután az előzetessel csaknem egy időben az *Acta Chimica*-ban jelent meg³.

Amikor jegyzőkönyveink alapján nekifogott a kísérleti rész megírásának, kitűnt, hogy az alkoholátkészítésben alkalmazott katalizátor, a szublimát mennyiségét nem mértük le. Megkért – emlékeink alapján – legalább hozzávetőleges állapítsuk meg, mennyi szublimátot használtunk? Természetesen megtettük de megvallom őszintén, teljesen feleslegesnek tartottuk. Mondanom sem kell, megint igaza lett. Később ugyanis kitűnt, hogy a pentacénszintézis hozama szempontjából egyáltalán nem közömbös az alkoholátképzésben használt katalizátor mennyisége.

Őstől folytattam a pentacénes munkát. *Bruckner* professzor úr naponta megjelent a laboratóriumban, hogy tájékozódjék a kísérletek előrehaladásáról. A pentacén Diels-Alder-adduktumainak vizsgálata annyira felkeltette érdeklődését, hogy néhány napra ismét bekapcsolódott a kísérleti munkába. Nem emlékszem már, miért készítettem el a maleinanhidrides Diels-Alder-adduktumot. Az irodalomban leírt eljárást követve meglepetésemre két szabad szemmel is jól megkülönböztethető kristályos terméket kaptam. A főtermék viszonylag nagy, szintelen kristályait mechanikusan sikerült szétválasztanom a kisebb mennyiségben keletkezett halványsárga apróbbaktól. Mindkét anyag elemi analízise azonos volt, és megfelelt a Diels-Alder-adduktumra számított értéknek. A Prof azonnal felismerte, hogy a 6,13 ill. az 5,14 helyzeteket áthidaló izomer adduktumokról lehet szó. Szerkezetüket kémiai úton egy újabb Diels-Alder-reakcióval akarta igazolni. Az 5,14-adduktum maleinanhidriddel bisz-adduktumot fog képezni, a 6,13-adduktum viszont nem lép Diels-



Alder-reakcióba. Nagyon sokat dolgoztam, és őszintén sajnálom, hogy ebből a munkából nem sikerült publikálható eredményeket kihoznom. Az (egyéb) eredményekből azután egy további pentacénes dolgozat született. Ez a dolgozat a pentacénszintézis optimális körülményeinek a megállapításával, és amire a dolgozat címe is utal, a termék izolálásának az egyszerűsítésével foglalkozik⁴.

Így korán megtanulhattam és meg is tanultam, miként lehet és kell egy ipari munkából tudományt csinálni?! A pentacénszintézis a gazdag bruckneri oeuvre-nek csupán egy kis epizódja, de még erre a munkára is ott található a hivatkozás *I. F. Fieser: Reagents for Organic Synthesis* című alapvető munkájának első kötetében.

Tomasz Jenő

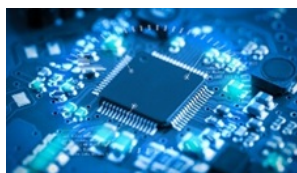
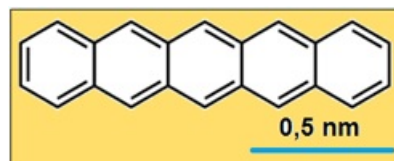
IRODALOM

1. Egy tanítvány emlékezése *Bruckner Győző* professzor úrra, *Tomasz J. Magy. Kém. Lapja*, 2004, 59, 229.
2. *Einfache Synthese des Pentacens*. *Bruckner, V.; Karczag (Wilhelms), A.; Körmendy, K.; Mészáros, M.; Tomasz, J.: Tetrahedron Lett.* 1960, 5-6.
3. *Einfache und ausgiebige Synthese des Pentacens*. *Bruckner, V.; Karczag (Wilhelms), A.; Körmendy, K.; Mészáros, M.; Tomasz, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1960, 22, 443-448.
4. *Weitere Vereinfachung der Pentacensynthese*. *Bruckner, V.; Tomasz, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1961, 28, 405-408.



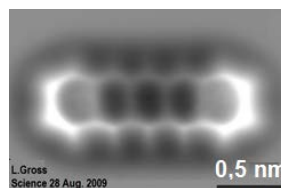
A PENTACÉN MOLEKULA

A pentacén öt lineárisan kondenzált benzolgyűrűből álló policiklusos aromás szénhidrogén. Szerkezetileg a pentacén a lineáris acének sorában, a négy benzolgyűrűből álló tetracén és a hatgyűrűs hexacén között helyezkedik el. Molekulájában a kiterjedt konjugáció miatt, félvezetőként viselkedik.



Konjugált kettős kötéses rendszereknek nevezzük azokat a szerkezeteket, amelyekben az egyes kötések (σ -kötés) és a kettős kötések (π -kötés) felváltva követik egymást a szénatomok láncában.

A molekula triklinikus rendszerben kristályosodik. Vékony film képezhető belőle, mely p-típusú szerves félvezetőként viselkedik és kis zajszintű, szerves térhatású tranzistorok készíthetők belőle. A szerves elektronika egy viszonylag új korszerű tudományterület. Előnyei a könnyedség, rugalmasság és olcsó előállítás. A szerves elektronikai



eszközöket a napelemeknél, kijelzőknél szokták használni, ahol a szilícium-alapú elektronika használata túl költséges lenne. Az IBM kutatócsoportja, Leo Gross és munkatársai 2009-ben a molekuláról képet készítettek pásztázó alagútmikroszkóppal, melyet a Science folyóiratban publikáltak. (Alagútmikroszkóp: Kémiai Panoráma 2015, 13. szám)

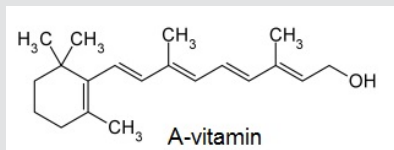
TERPÉNEK

A terpének a növényvilágban és az élő-szervezetekben is nagyon gyakori két vagy több izoprén egységből (C_5H_8) felépülő izoprénvázas vegyületek. Lehetnek nyílt és gyűrűs vegyületek is. Ezekre a szénhidrogénekre a $(C_5H_8)_n$ általános összegképlet jellemző, ahol $n = 2$ vagy ennél nagyobb szám. Elnevezésük: monoterpének ($n=2$), szeszkviterpének ($n=3$), diterpének ($n=4$), szeszteterpének ($n=5$), triterpének ($n=6$), tetraterpének ($n=8$), politerpének ($n>8$). A vegyületekben lévő szénatomok száma alapesetben az öt többszöröse.

Az izoprénvázas vegyületek egy fontos csoportját alkotják a terpenoidok (kémiailag módosult terpének) és ezek közül is a tetraciklusos triterpének. A terpenoidok szénhidrátokhoz kapcsolódva glikozidokat képeznek. Így keletkeznek a ginzénoidok is.

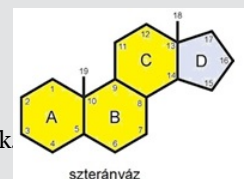
Másik két fontos csoportjuk a több konju-

gált kettős kötéssel rendelkező karotinoidok és szteroidok. A karotinoidok zsírookban oldódó, színes, igen reakcióképes vegyületek. A színüket a szerkezetükben jelenlévő kiterjedt konjugáció okozza. Megtalálhatók virágokban, gyümölcsökben, magvakban, levelekben. Érdekes, hogy a gyökerek karotin tartalma általában csekély. Kivétel a sárgarépa. Az állati és emberi szervezetbe táplálkozással jutnak be. Legfontosabb a



β -karotin, amely provitamin. Az emberi szervezetben enzimek hatására két A-vitamin (retinol) keletkezik belőle. A karotinoidok közül a lutein és a zeaxantin védi szemünk sárgafoltját a napfény káros ultraibolya sugárzásától.

A szteroidok a lipidek osztályába tartozó szteránvázas szerves molekulák. A szteránvázas molekulában részt



vevő gyűrűket A, B, C, D betűkkel jelöljük, melyek közül az A, B és C ciklohexán, D pedig ciklopentán, a gyűrűt alkotó szénatomok számozása pedig az ábrán látható. Az állatokban, gombákban és növényekben több száz szteránvázas vegyület fordul elő. A szteroidok előállítása a sejtekben történik. A szteroidokhoz tartoznak a koleszterin és nemi hormonok (tesztoszteron és progeszteron). A koleszterin a legtöbb szteroid (D vitamin, epesavak, hormonok) prekursora. A kémiában valamely molekula prekursorán olyan vegyületet értünk, amely a szintézisének kiindulási vegyülete.

(A Természet Érdekes molekulái: Kémiai Panoráma 2017, 18.szám)



A bor

„A bor élő anyag”, hallani gyakran. Az állítás távolról sem elvi jellegű, inkább nagyon is gyakorlati tapasztalatunkon alapul:

- van fiatal bor és óbor;
- a bor az idő során hasonló átalakuláson megy át, mint más élőlény: megszületik, érke, „teljesítőkéességének” csúcsára kerül, minősége hanyatlik, majd meghal;
- ez az időbeli változatosság különösen változatossá és izgalmassá teszi a borkóstolást, hiszen ugyanaz a palackbor más és más arcát kínálhatja különböző alkalmakkor.

Örök kérdés, hogy a fiatal bor vagy az óbor az értékesebb. Ennek illusztrálására álljon itt egy rövid idézet Csávossy György: „Gondolatok a bortékában” c. könyvéből. [1]

„...borász cimborám, poharát a megszívott tömlő alá tartja, s utána mélyen szívja be a Sauvignon illatát.

– Feketeribiszke illatú – állapítja meg örömmel.

Fiatal korában bakmacskaszagú.

Az, ha jóféle, idejével számocsaillatú lesz.

No, Bor vitézek, halljam, mikor jobb a bor, ha fiatal, vagy ha ó?

Az odavetett kérdés nem válaszolható meg olyan könnyen. A vélemények, akár az ízlések, különbözők. Az újbor gyümölcssillatú, üde, fiatalos, cseppjeiben a bogyó nedvének zamata érződik. Az óbor simább, olajos, bukéja az érés révén gazdagodik leheletfinom esszenciákban, kenyér édes ó ízekben.

”

Sokan felháborodnának azon: mit keres egy vegyész a bor világában; a kémiával csak tönkretesszük a természet adományát...

”

Egyik bornak a fiatalos üdeség áll jobban, a másik csak évek múltán bontakoztatja ki minden szépségét.

Következésképpen minden bornak a természetének és jellegének megfelelő fejlődést kell biztosítanunk, akár az embernek.”

Az „életet élő” bor azonban semmiképpen sem jelenti azt, hogy a borban biológiai értelemben vett élet jelenne meg. Ha mégis megjelenne a borban bármilyen csíráképes sejt (pl. gomba, baktérium), az már egyértelműen borbetegség kialakulásához vezet, az ilyen beteg bor előbb-utóbb élvezhetetlenné válik. Ez az oka annak, hogy a bor laboratóriumi vizsgálati során kiemelt fontosságú a „csíráké-

pes” sejt koncentrációjának meghatározása. Amennyiben a bor átlagos csíráképes sejt-koncentrációja 0,1 db sejt/ml felett van, a bor állóképességénél már problémák léphetnek fel [2].

A borok biológiai stabilitása érdekében mikroorganizmusokat a borból alapvetően három eljárással távolítják el:

szűréssel: ez változtatja meg legkevésbé a bort, ill. ez a leginkább elfogadott a fogyasztók körében is;

a mikrobák hőkezeléssel való elpusztítása: ez nagy figyelmet igényel, mert egy esetlegesen alacsony hőmérsékleten végzett pasztörözést a mikrobák túlélnek;

gátlás tartósítószeres adagolásával. [3]

Térjünk azonban vissza a bor teljes „életére”, keletkezéstől az elmúlásig.

Ebben az írásban a bor életének fontosabb fázisait és mozzanatait egy vegyész szemével tekintjük át. Sokan felháborodnának azon: mit keres egy vegyész a bor világában; a kémiával csak tönkretesszük a természet adományát. Nagyon nincs igazuk, akik így gondolkodnak. Szó sincs arról, hogy vegyi anyagokkal akarnánk a bor ízét vagy illatát befolyásolni. Yair Margalit kitűnő könyvében [4] mindjárt az előszóban a következő állítást idézi: M.





élete

A. Amarine professzor a University of California-n tartott előadásában így nyilatkozott: „ha fiatal lennék és borászatot tanulnék, mindenekelőtt kémiában képezném magam”.

Fel kell ugyanis ismernünk, hogy a bor világa gazdag és változatos kémiai folyamatokon alapszik. Éppen ezek a kémiai változások alapozzák meg a „bor életét”. Fontos feladata ezért a borásznak, hogy a legfontosabb kémiai folyamatokat értse és szükség esetén szabályozza.

A BOR SZÜLETÉSE

Ismert, hogy a bor akkor születik meg, amikor a szőlőben levő két fontos monoszacharid molekula: D(+)-glükóz és D(-)-fruktóz alkoholos erjedéssel etilalkohollá és szén-dioxiddá erjed. Bár eredetileg a szőlőszemben szacharóz jön létre, ez gyorsan invertálódik a két monoszachariddá. Az alkoholos erjedés mikrobiológiai úton megy végbe, általában 9-10 napig – különleges esetekben jóval tovább – tart [5].

A bor ízét és illatát befolyásoló fontos vegyületek jönnek létre mindjárt az erjedés időszakában. Ezek közül néhányat az alábbiakban sorolunk fel.

Etanol (etilalkohol). Fiziológias hatása jól ismert. Kevesen gondolnak azonban az íze gyakorolt hatásáról, ami alapvető. A kereskedelmi forgalomban (főként a skandináv országokban) kapható alkoholmentes borok éppen ezért nem tekinthetők igazán bornak.

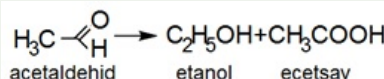
Szén-dioxid. Amíg a gáz halmazállapotú szén-dioxid jelen van a borban, annak frissességet biztosít. Szintén fontos funkciója a szén-dioxidnak, hogy a borból való eltávolításakor egy ideig a bor felületén gázpárnát biztosít, ezáltal gátolja az oxigén bejutását a borba, így számos borbetegség kiküszöbölhető, ill. lassítható. Az oxigén szerepét az alábbiakban még részletesen elemezzük.

Acetaldehid. Keletkezése az alkoholos erjedés-lánc utolsó előtti lépésében történik, közvetlen prekursora az etanolnak. Az ecetaldehid toxikus! Mindaddig, amíg jelen van a borban, a fogyasztásakor rossz szul érezzük magunkat. A sors fintora, hogy alkoholos ital fogyasztásakor a máj az etanolt először acetaldehiddé oxidálja, tehát ez a mérgező anyag mindig keletkezik a szervezetünkben. Szerencsére egy enzim (alkohol-dehidrogenáz) hatására hamar tovább alakul, és szervezetünk által jól tolerált ecetsavvá oxidálódik.

Mindazok az egyének, akiknél ennek az enzimnek az aktivitása alacsony szintű (a keleti populációban gyakori), ez a második lépés lelassul, ezért ők borivásnál hamar panaszoknak rosszul érzik.

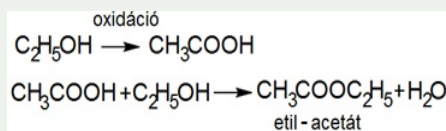
Ecetsav. Kis mennyiségben mindig képződik erjedéskor. Egyik fontos képződési módja az acetaldehid diszproporcionálódása (diszmutációja). (1. ábra)

Etil-acetát. (Illatát sokan ismerhetik,



1. ábra. Az ecetsav és etanol képződése az acetaldehid diszproporcionálódása útján.

hiszen ez a Diana cukorka vagy sósbor-szesz fő komponense). Ez a vegyület vad-élesztőkkel végbe menő spontán erjedés esetén képződhet és kisebb koncentrációban max. 50 mg/l gazdagítja a bor ízvilágát. Nagyobb mennyiség esetén (200 mg/l felett) jelenléte kellemetlen, és ez már borhibának számít. Képződésének egyszerű útja a következő:



2. ábra. Etil-acetát képződése etanolból és ecetsavból.

Helytelen borkezelés gyakran eredményez jelentős mennyiségű etil-acetát képződést. Már röviden utaltunk arra, hogy a levegő oxigénje károsan hathat a bor minőségére. Ha ugyanis az etanol oxigén hatására ecetsavvá oxidálódik, a keletkező ecetsav etanollal reagálva észterré, azaz etil-acetáttá alakulhat. (2. ábra) Ezt a folyamatot jelentősen felgyorsíthatja az ecetsav-baktérium jelenléte. Az ilyen bort, mely etil-acetátot és ecetsavat egyaránt tartalmaz olyan mennyiségben, hogy azt már szaglással érezzük, „illósnak” nevezik a borászok.

A BOR KÉNEZÉSE

Amint a bor „megszületett”, gondoskodnunk kell életben maradásáról. Az egyetlen vegyi anyag, melynek a borhoz adását nem kerülhetjük el, az a kénessav (H_2SO_3). A műveletet a borászatban „kénezésnek” nevezik. E vegyület négy szerepet tölt be:

(1) redukáló szer lévén a levegőből beszívargó oxigénnel elreagál, így egészen addig, amíg a megfelelő kénessav-koncentráció jelen van a borban, a bor az oxigénnel szemben védett állapotban van. Oxidáció hatására a szulfid ionokból szulfát ionok keletkeznek. A bor kénessav-mennyiségét kén-dioxid (SO_2) ekvivalensben (mg/L) adják meg. A bor tartósságához legalább 20 mg/L SO_2 -tartalom szükséges. Nem lehet azonban több 70 mg/L koncentrációnál, egyrészt mivel nagyobb mennyiségben a kén-dioxid toxikus, másrészt a borból felszabaduló szúrós szagú kén-dioxid gáz lehetetlenné tenné a bor élvezetét. A fehérborokat erősebben, a vörösborokat sokkal gyengébben kénezzük. Ennek oka az, hogy a vörösborban levő polifenolok (ld. a polifenolokról szóló, közleményünk) jórészt ellátják azt a stabilizáló feladatot, amit a kén-dioxid.

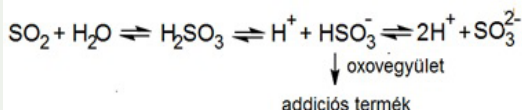
(2) A kén-dioxid jelentősen gátolja az enzimes oxidációs folyamatokat. Az enzimes oxidációk gyakran barnuláshoz vezet-

nek. Ilyen barnulást figyelhetünk meg az un. barnatöréses borbetegségnél, mely nem szakszerűen kezelt és tárolt boroknál gyakran fellép.

(3) A kén-dioxid gátolja a szénhidrátok és aminosavak nem enzimatis oxidációját. E folyamatok gátlásánál a szulfition a karbonil-csoportokkal lép reakcióba, ami gátolja a nem kívánatos polimerképződést.

(4) A kén-dioxid gátolja a mikroorganizmusok szaporodását, elsősorban a baktériumokét, nagyobb koncentrációban azonban a penészgombákét és élesztőgombákét is. Ha a borban nem kívánatos csíráképes sejt maradna, akkor a kéndioxid jelenléte miatt ezek szaporodása (azaz a borban bármiféle biológiai élet) gyakorlatilag lehetetlenné válik.

Ismert, hogy a kén-dioxid vizes közegben egyensúlyi folyamatsorban vesz részt, és a kétfázisú kénessav, valamint annak disszociációjával hidrogénszulfid és szulfid anion keletkezik a következő egyenlet alapján (3. ábra).



3. ábra. A kén-dioxidból víz hatására kialakuló egyensúlyok.

Fontos rámutatni, hogy a fenti konszetív három egyensúly különféle paraméterek hatására (kén-dioxid koncentrációja, pH, hőmérséklet, borban levő egyéb vegyületek mennyisége, stb.) érzékenyen eltolódhat valamelyik irányba. Az egyensúlyok bármelyik formája az egyensúlyi nyílak mentén elvileg mindig vissza tud alakulni kén-dioxiddá. Azt a kén-dioxid mennyiséget, mely ennek az egyensúlyi rendszernek része, a borászatban „szabad kénnek” nevezik. Amennyiben azonban ennek a kéndioxid-mennyiségnek egy része oxovegyületekkel megfordíthatatlan reakcióval addíciós terméké alakul, a kén-dioxiddá való visszaalakulás már lehetetlenné válik. Ezt a kéndioxid-mennyiséget „kötött kénnek” nevezik. Minthogy redukciónak csak az egyensúlyi

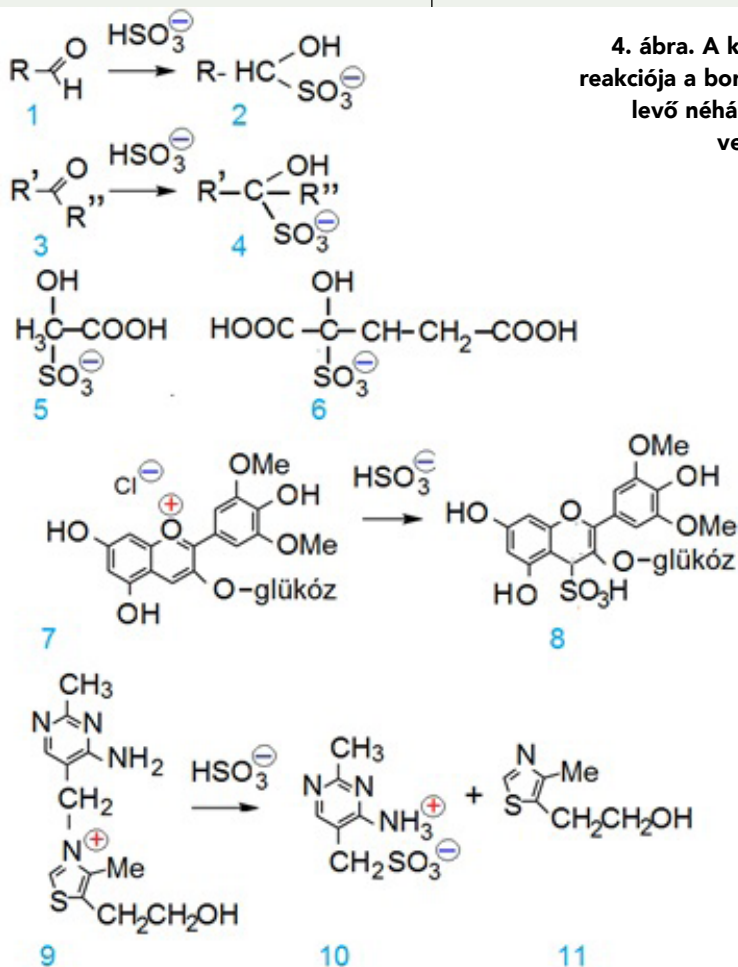
rendszerben jelen levő kénvegyületek (szulfidok) képesek, a „szabad kén” mennyisége fejezi ki közvetlenül a bor védettségét az oxidációs behatásokkal szemben.

A lenti ábrán bemutatjuk, hogyan reagál a kénessav (hidrogén-szulfid anion) néhány, a borban jelen levő fontosabb vegyülettel (4. ábra). Aldehidek (1) és ketonok (3) esetében a kénessav disszociációjával keletkező hidrogénszulfid ion addíciós reakcióba lép. Ennek eredményeképpen hidroxid-szulfonátok (2 és 4) képződnek. A borban jelenlevő két fontos oxovegyület: a piroszőlőssav és α-ketoglutarát-sav hasonlóképpen reagál hidrogénszulfid ionnal: belőlük piruvohidroxisulfonsav (5) és α-ketoglutarid-hidroxisulfonsav (6) keletkezik.

Röviden utaltunk már rá és egy külön közleményben még részletesebben elemezzük, hogy a vörösborok kiemelt fon-

tosságú komponensei a különféle flavanoid vegyületek, melyek szintén kémiai reakcióba léphetnek a hidrogén-szulfid anionnal. Így pl. a bort vörösről színező malvidin-glükózid (7), melynek szerkezetében a pozitív töltésű flavilium ion található, azonnal reagál a negatív töltésű hidrogénszulfid anionnal és a szintelen malvidin-glükózid-hidroxisulfonsav (8) jön létre. A reakció reverzibilis, így a bor kéndioxid-szintjének csökkenésével a vörös szín újra kialakul.

Érdekes folyamat a mustban nagy mennyiségben jelen levő B1 vitamin (tiamin, 9) reakciója kénessavval. Ennek során a 10 aminopirimidinium-metilénszulfonát, valamint a 11 tiazol-származék keletkezik. E bomlás következtében a bor B1-vitamintartalma jelentősen lecsökken a mustéhoz képest. Ennek a folyamatnak köszönhető, hogy az élesztő-



4. ábra. A kén-dioxid reakciója a borban jelen levő néhány fontos vegyülettel



jelentős mértékű oxidáción átment
mélysárga színű tokaji aszú



reduktív technológiával készült
közel színtelen fehérbor

5. ábra. Mélysárga színű, oxidáción átment aszú és a reduktív technológiával készült közel színtelen királyleányka színének összehasonlítása.

kultúrák kénezésével a fermentáció hátterbe szorul.

REDUKTÍV – OXIDATÍV BORKÉSZÍTÉS

A légkörnek mintegy 20%-át oxigéngáz alkotja, ezért egyik legfontosabb feladat azoknak a folyamatoknak a kontrollálása, melyeket az oxigén kivált. Az oxigén agresszív molekula kettős gyök (biradikál) és jelentős oxidációs potenciállal rendel-

kezik. A borban levő gazdag vegyülettár nagy része kisebb-nagyobb sebességgel reakcióba lép az oxigénnel. Az oxigén hatására megváltozik a bor illata, íze, színe, fogyaszthatósága. Az oxigén kémiai aktivitásán kívül fontos, hogy mikrobák élettevékenységét is elősegítheti.

A bor élete szempontjából tehát alapvetően fontos az oxigén borba jutásának a korlátozása. Erre valamilyen mértékben minden bornál sor kerül.

A bor néhány alkotórésze jelentős mértékben lassíthatja a borba jutó oxigén átalakító munkáját. E tekintetben kiemelendő maga az etilalkohol, a nagy savkoncentráció, a magas cukor-koncentráció és a jelentős polifenol-tartalom. Ha készíteni tudnánk olyan bort, melyben mindezek az anyagok kellő mennyiségben jelen vannak ahhoz, hogy a bor ne veszítse el élvezeti értékét, megtehetnénk, hogy a bort hosszabb ideig levegő jelenlétében tároljuk. Ekkor beszélhetnénk „oxidatív borkészítésről”, azaz mindenféle redukáló szer teljes elhagyásáról.

Ha teljesen nem is, de közelítőleg létre tudunk hozni ilyen körülményeket. Döntő szerepet játszik e tekintetben a szőlő fajtája. Jellegzetes példa erre a kimagasló savtartalmat produkáló furmint. Ha ezt a szőlőfajtát éretten szüreteljük, a bor jelentős mennyiségű „maradék” (azaz nem kierjedt) cukrot tartalmazhat. Az ilyen bor szakszerű tárolás esetén hosszú évekig magas élvezeti értékű lehet, igazi „óbort” képezhet. Az oxidatív pinceműveleteket (pl. fahordós tárolást) szintén jól viseli el az aszúbor.

Fontos, új vegyületek keletkeznek a bor oxidációja során, melyek jellegzetesen alakítják ki a bor bukéját. Legfontosabbak e tekintetben a különböző aldehid származékok. A bor színe sötétebbé, sokszor mély sárgává válik (5. ábra).

A világ szőlőtermésének azonban csak nagyon kis része alkalmas arra, hogy ráhagyjuk a bort a levegő oxigénjének behatására: az oxidációra. Az elmúlt 60-80 év alatt ezért egyre inkább elterjedt a reduktív borkészítés technikája. Ennek az elve az, hogy a bor születésétől kezdve gondoskodunk az oxigén minél tökélete-



6. ábra. A reduktív borkészítésre alkalmas acéltartály és az oxidatív borkészítést is lehetővé tevő fahordó.

sebb távoltartásáról. Mindenekelőtt ott hagyjuk a fahordót, és a bort üvegben vagy – nagyobb mennyiségben kiváltképpen – rozsdamentes acéltartályban tároljuk (6. ábra). A fahordó, akármilyen messterien van elkészítve és jól zár, mindig tartalmaz pórusokat, melyen keresztül az oxigén nyomai elérik a bort. Az acélnál ilyen pórusok nincsenek, és a bor a levegőtől hermetikusan elzárható. Gondoljunk arra, hogy a bor születésekor az alkoholos erjedés során szén-dioxid keletkezik. Ez, a levegőnél nagyobb fajsúlyú gáz kezdetben a bor felszínén párnaként helyezkedik el, és ha az új bort zárt fejtéssel átjuttatjuk az acéltartályba, eleve kizárjuk azt, hogy számottevő levegő a borhoz férhessen.

A levegő fizikai kizárása mellett biztosíthatjuk annak távollétét kémiai úton is. A fentiekben már szoltunk a kén-dioxid mint univerzális borkezelő szer fontosságá-



gáról. Ha tehát a megfelelő mértékben kénezzük (kénessavazzuk) a bort, az oxigént közel tökéletesen eltávolítottuk. A bor élete ezután attól függ, mennyire marad meg a borban a kívánt kéndioxid-szint, és milyen kölcsönhatások (kémiai reakciók) lépnek fel a bor tárolása során. Itt is igaz az, hogy a gyenge beltartalmú boroknál a bor „leépülése” hamar (akár néhány hónap alatt) bekövetkezik, míg az értékes tartalmú (leginkább savakban gazdag) borok hosszabb ideig (sokszor néhány évig) tarthatók el élvezhető állapotban. A reduktív technikával készített borra jellemző a halvány szín (5. ábra), frissesség, gyümölcsösség, az oxidációs termékek teljes hiánya, és általában a fajtájelleg fellépése ízben és illatban.

Hamvas Béla írja a jelentős almasav-tartalmáról ismert móri Ezerjóról „A bor filozófiája” c. különleges művében: „A fiatal móri néha összetévesztésig hasonlít a fél-hegyi, lankás vidéki borhoz. Csak öt-hat éves korában kezd derengeni benne az erő. De akkor aztán erő, anélkül, hogy durva lenne. Teljesen egyedi és utánozhatatlan ásványi zamata van” [6].

Az „oxidatív” és „reduktív” technológia tisztán csak a fehérboroknál definiálható. A vörösborok világa ugyanis, a bennük levő jelentős mennyiségű polifenol miatt sajátos kategóriát képvisel. Bizonyos értelemben „oxidatív” a vörösbor készítése, hiszen a levegő szigorú kizárása nem történik meg, ugyanakkor a nagy mennyiségű antioxidáns polifenol-vegyület egy sajátos reduktív atmoszférát biztosít. Az antioxidánsoknak a vörösborban és az egészségben betöltött szerepét a következő, külön közleményben elemezzük.

A VÖRÖSBOR ÉLETE

A vörösbor életét alapvetően befolyásolja és a fehérborokétól megkülönbözteti a benne jelen levő nagy mennyiségű polifenol. A vörösborok polifenol tartalma mintegy tízszerese a fehérborokénak. A vörösboroknál a flavonoidok oxidációja és polimerizációja a bor megszületésekor azonnal elkezdődik. Az első évben 50%-ig végbemegy, majd 10 év alatt eléri a 80-90 %-ot. Ez a folyamat alapvetően befolyá-

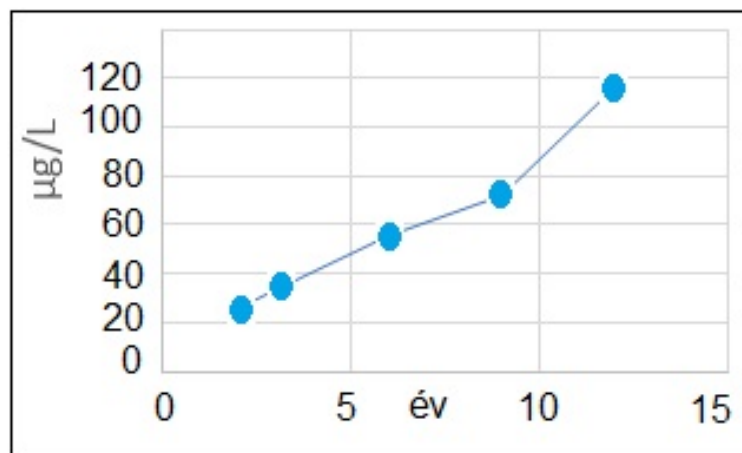
solja a bor élvezeti értékének változását. A kezdeti és a korai szakaszban képződő közepes molekulatagszámú tanninok keserűek és adsztringensek (összehúzó hatásúak). Ez az oka annak, hogy a vörösbor csak egy bizonyos idő elteltével lesz igazán élvezhető. A polimerizáció előrehaladtával magasabb molekulatagszámú polimerek jönnek létre, melyeknek a bor ízére már jóval kisebb hatásuk van. Ilyenkor a bor íze kisimul, a tannin összehúzó hatása lényegesen lecsökken. Ezzel egy időben a polimer kezd kicsapódni vöröses feketés csapadék formájában. E csapadék („depot”) képződése tehát nem borhiba, hanem a vörösbor fejlődésének természetes velejárója. Minél nagyobb potenciál rejlik a vörösborban, annál nagyobb mennyiségű csapadék képződése várható. A vörösbor élete a polimerizációs folyamatnak köszönhetően hosszúra nyúlhat: egy jó minőségű (kellő polifenol-tartalmú, gazdag beltartalmú) vörösbornál akár 2-3 év is eltelhet, mire „csúcsra kerül”.

Érdekes változáson megy keresztül idővel a vörös bor színe is. A fiatal vörösbor színe kéke lilás vörös lehet, melyet a benne levő monomer antocianin okoz. Az érlelés során a kékes színtónus eltűnik, mélyvörös szín alakul ki, majd évek elteltével a bor barnás vörössé, szél-

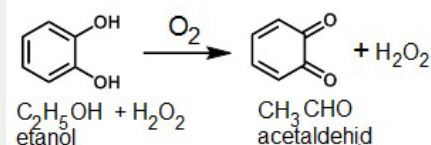


ső esetben barnává válik. Ez a színváltozás szintén a polifenolok polimerizációjának a következménye.

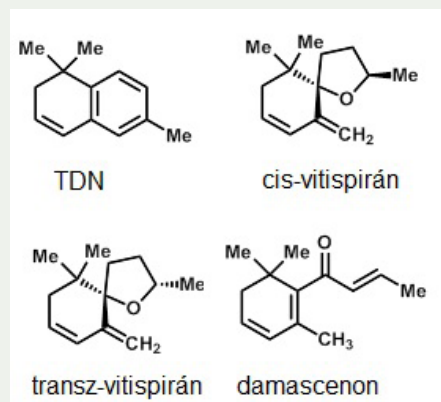
A leírtak meggyőzően alátámasztják azt, hogy a vörösbor életét is az oxidáció szabja meg. A polifenolok redukciós potenciálja és az oxidáció okozta polimerizáció játszanak kitüntetett szerepet. Érdekes és új eljárás a fiatal borok mikrooxidációja. Ha kis mennyiségű oxigént mesterségesen juttatunk a borba, elérhetjük azt, hogy a polifenolok oxidációja hamarabb elinduljon. Ezzel lerövidítjük a vörösbor életének a kezdeti, az érzékelés szempontjából még nem optimális szakaszát, és viszonylag



7. ábra. Dimetil-szulfid mennyiségének változása palackozott rizling borban 12 év leforgása alatt.



8. ábra Acetaldehid keletkezése etanolból o-dihidroxibenzol részvételével

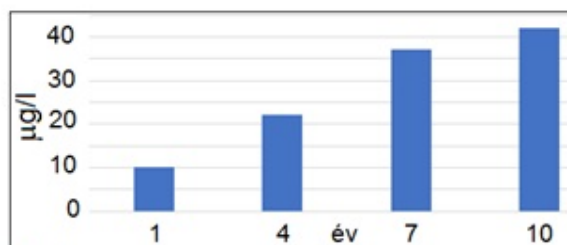


9. ábra Jellegzetes illatú nor-izoprenoid vegyületek a palackozott borban.

gyorsan kapunk ideálisabb összetételű (kisebb összehúzó hatással rendelkező) bort. Ezzel a fogással jelentősen hamarabb juthatunk olyan borhoz, ami természetes körülmények között később alakult volna ki.

A BOR ÉLETE A PALACKBAN

Amikor a bort már lezárt palackban tartjuk, „palackérésen” megy keresztül. Ez a folyamat lényegesen különbözik attól az érési folyamattól, mely a tároló tartályban történik, hiszen ilyenkor már csak nyomokban lehet jelen oxigén, így a rendszer oxidációs-redukciós potenciálja minimális. Természetesen nyomnyi oxigén bekerül a palackba, valamint a palackozáskor a borban feloldódik. Ennek az oxigénmennyiségnek a hatása azonban csekély: főként acetaldehid képződik és fenolos oxidáció megy végbe. Megfelelő szabad kén koncentráció esetében azonban ezek a folyamatok elhanyagolhatók, 1-2 héten belül ez a maradék oxigén-mennyiség is eltűnik.



10. ábra 1-1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalin (TDN) koncentrációjának változása palackozott borban 10 év leforgása alatt

Ekkor kezdődik el a „palackérés”. Bonyolult kémiai folyamatok sokasága játszódik le, melyek némelyike ma is tisztázatlan. A palackérés néhány fontos vonatkozását foglaljuk össze az alábbiakban.

Csökken a bor gyümölcsössége, a kén-dioxid különféle reakciókban részt vesz, így koncentrációja csökken.

Vörösboroknál a tannin összehúzó hatása csökken, a bor színe barnászörössé alakul.

A palackérést lényegesen befolyásolja a hőmérséklet. Pl. 10 °C hőmérsékleten a folyamat kb. tízszer lassabb, mint 40 °C-on.

Alapvető szempont a bor beltartalmi összetétele. Ideális esetben a palackérés sikeres, és kitűnő buké alakul ki.

Egyik fontos vegyület a palackérésnél a dimetil-szulfid. Ez a tiszta állapotban gáz halmazállapotú anyag önmagában elviselhetetlen szagú: bűdös káposztára emlékeztet. Kis koncentrációban azonban (100 µg/L alatt) gazdagítja a bor illatát. Minden óborban jelen van, mennyisége évről évre növekszik. Egy konkrét, rizlinggel folytatott mérés eredményét a 7. ábrán feltüntetett grafikon mutatja be [8].

Etanolból nagyon kevés levegő beszívása folytán könnyen képződik acetaldehid. Bár ismert, hogy az etanol stabil, és a levegő oxigénjének jelenlétében is ellenáll az oxidációnak, o-hidrokinon jelenlétében mégis közvetetten végbemegy ez a folyamat. Első lépésben az o-hidrokinon

tartalmú pirokatechin szerkezeti részt tartalmazó polifenolok o-kinonná oxidálódnak és hidrogén-per-oxid képződik. Ez utóbbi vegyület azonnal oxidálja az etanolt acetaldehiddé. (8. ábra)

Palackérett rizlingek néhány jellegzetes illatú nor-izoprenoid vegyületet tartalmazhatnak. A legfontosabbak: a fűszeres, kerozinra emlékeztető 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftalin (TDN), a krizantém illatú cisz-vitispirán, az eukaliptuszra emlékeztető transz-vitispirán és a rózsailatú damascenon. (9. ábra) E vegyületek szénhidrátokból vagy karotinoidokból jöhetnek létre és jellegzetesen „óbor” aromát kölcsönöznek a bornak. A TDN időbeli változását mutatja be a 10. ábra [8]. A TDN érzékelés küszöbértéke 20 µg/L. Az adatok meggyőzően jel-zik, hogy TDN tekintetében az igazi óbor-jelleg 7 év elteltével alakul ki.

Az óboroknál, különösen a vörösboroknál, elterjedt gyakorlat a bor levegőztetése a fogyasztást megelőzően. Ennek a szokásnak konkrét kémiai alapja nem ismert, csupán néhány feltételezést tehetünk. Így pl. levegőztetéskor néhány önmagában kellemetlen szagú kénvegyület oxidálódhat, eltűnhet, hasonlóképpen eltávozhatnak az illatot előnytelenül befolyásoló, fűledtséget okozó illékony vegyületek is. Fontos azonban leszögezni, hogy ha a levegőztetés túl soká (órákig) tart, a bor élvezeti értéke fokozatosan csökken.



A BOR ÉLETÉNEK VÉGE

A felsorolt kémiai átalakulások rövidebb vagy hosszabb idő alatt oda vezethetnek, hogy a borra jellemző, nélkülözhetetlen komponensek kezdenek lebomlani. Amennyiben a bor legfontosabb sava: a borkósav koncentrációja minimálisra csökken, már nem beszélhetünk borról. Ez a bor életének végét jelenti.

Dél-Magyarországon 1990-ben egy befalazott pince feltárássra került sor, ahol előkerült mintegy 200, a második világ-háborúban elrejtett borospalack. Minden palack tartalmának az évjárata ismert volt: 1890 és 1922 közötti borokról volt szó. E cikk írója ekkor különleges élményben részesülhetett: a tulajdonos kérésére minden üveg tartalmából 1-2 cseppet megkóstolt, megállapította a bor állapotát, és sor került a bor újra kénezé-sére.

Néhány (mintegy 80) palack vagy kiszáradt, vagy a tartalma élvezhetetlen volt. Ezek a borok, mint bor megszűntek létezni. A maradék 120 palack tartalmát mint bort értékelni lehetett. A szenzorikus értékelés eredménye megdöbbentő volt: az egyik legkiugróbb minőségű bor egy 1895-ös évjáratú vörösbor volt, ami minősége tekintetében jó néhány, nálánál 30 évvel „fiatalabb” bort is megelőzött.

Összefoglaló gyakorlati szabályok a bor tárolhatóságával kapcsolatban.

E közlemény terjedelmi korlátai a bor élete tekintetében minden részletbe menő tárgyalást nem engedtek meg. Mégis a leírtak és az általános ismeretek alapján néhány gyakorlati szabályt megfogalmazhatunk. Legyenek az alábbi megállapítások a jelen közlemény záró szavai:

Gyengébb vagy közepes minőségű fehérbor minősége 1-2 év elteltével általában hanyatlak. Sok esetben lépnek fel borbetegségek (pl. barnatörés).

A nagy savtartalmú boroknál (pl. furmint, olaszrizling mindig hosszabb élettartamot várhatunk, mint a savszegényeknél.

Különleges minőségű fehérborok sok esetben 7-8 évig megtartják minőségüket.

Az aszúborok a legtöbb esetben hosszú évekig (akár 30-40 évig) élvezhetők.

A rozéborok általában a palackozást követő 1 évig élvezhetők.

Gyengébb minőségű vörösboroknál nem számíthatunk hosszú eltarthatóságra. Figyelnünk kell, hogy ecetesedés („illós jelleg”) nem alakult-e ki.

Nagy tannin- vagy savtartalmú vörösborok élettartama általában hosszú. Egy



IRODALOM

- [1] Csávossy György: „Gondolatok a bortékában” c. könyvéből (Dacia könyvkiadó, 1994.)
 - [2] Török S.: Borászok új zsebkönyve (1990), 233.o.).
 - [3] Kállay Miklós, Rácz László: Bortecnológiai folyamatok és kémiai alapjaik. Főiskolai jegyzet. Eszterházi Károly Főiskola, Eger, 2012.
 - [4] Y. Margalit: Concepts in Wine Chemistry, The wine appreciation Guild ed., San Francisco, 2004.
 - [5] Eperjesi Imre, Kállay Miklós, Magyar Ildikó: Borászat. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 1998.
 - [6] Hamvas Béla: A bor filozófiája, Editio M Kiadói Kft, Szentendre, 2000.
 - [7] Gottfried Würdig, Richard Woller: Chemie des Weines. Verlag Ulmer GmbH, Stuttgart, 1989.
 - [8] R. F. Simpson, Vitis, 18, 148 (1979). Polifenolok növényekben, fűszerekben, jelen számban.
- Fenolos vegyületek a borban, jelen számban

minőségi Cabernet Franc vagy Sauvignon akár 15-20 év elteltével is maximális élvezeti értékű lehet.

A bor hosszú életéhez fontos a szakszerű (lehetőleg fektetett palackban történő) tárolás, a max. 12-14 °C egyenletes hőmérséklet betartása.

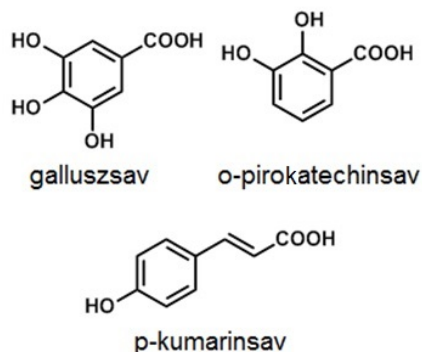
Hajós György



Fenolos vegyületek a borban

A borban levő fenolok és polifenolok lényegében 3 vegyületcsoportra oszthatók [1,2]: nem flavonoid hidroxibenzoészav és fahéjsav származékok; flavonoid vegyületek; tanninok.

A nem flavonoid hidroxibenzoészav és fahéjsav származékok néhány képviselőjének (galluszsav, o-pirokatechinsav és p-kumarinsav) szerkezeti képlete látható a 1. ábrán.

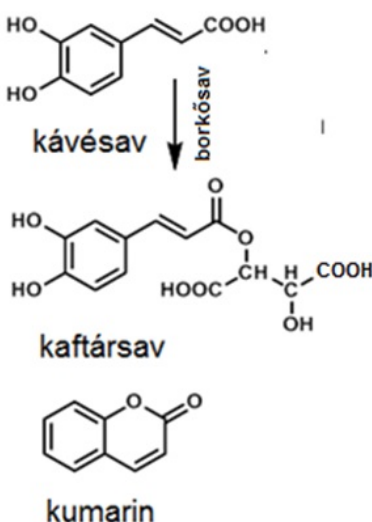


1. ábra Nem flavonoid fenolos vegyületek a borban

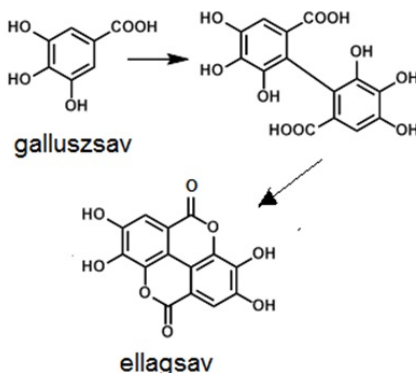
A karbonsavak nagyon sok esetben észtert képeznek a borkősav hidroxil csoportjával, és így fordulnak elő a borban. Így pl. a kávéssavból kaftársav jön létre. Szintén jellegzetes átalakulást szenvednek a fahéjsav származékok: a karboxi csoport belső gyűrűzárását hajtja végre és kumarin származékok keletkeznek (2. ábra).

A hidroxibenzoészavak egy másik fontos kémiai átalakulása a galluszsav dimerizációja ellagsavvá. E folyamatnak főként a hidrolizálható tanninok kialakulásánál van lényeges szerepe (3. ábra)

A flavonoid elnevezés a latin flavus (sárga) szóból ered. E vegyületcsoport képviselői sárga színűek. Közös jellemzőjük, hogy két benzolgyűrűn hidroxil cso-



2. ábra. Fahéjsav alapú fenolszármazékok észtereződése és gyűrűzáródása kumarinná.

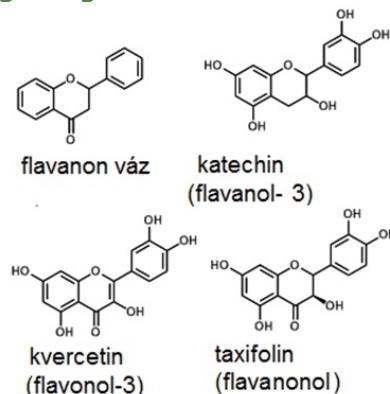


3. ábra A galluszsav dimerizációja és átalakulása ellagsavvá

portokat tartalmaznak, ezért a polifenolokhoz soroljuk őket. Néhány jellegzetes képviselőjük a katechin, kvercetin, taxifolin (4. ábra).

Szintén a fenolos vegyületekhez tartoznak a pozitív töltésű antocianinok. A borban egyik legfontosabb ilyen származék a

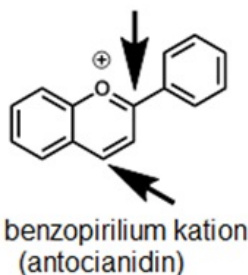
„Az antioxidáns hatás mellett a vörösborban található vegyületek más hatásokat is kiváltanak.”



4. ábra. A borban előforduló néhány fontos flavonoid vegyület

malvidin. Az antocianinok érdekes sajátossága a vörös színük. E vegyületek a vörösbor legfontosabb pigmentjei. A stabil benzopirilium gyűrűt tartalmazó vegyületekben a pozitív töltés delokalizációban vesz részt, ezért a nyíllal jelzett szénatomok parciális pozitív töltéssel rendelkeznek, nukleofil reagensek ezekben a pozíciókban intézhetnek támadást (pl. hidrogénszulfid anion, ld. az előbbi, „A bor élete” c. közleményben, a kénezésről szóló alfejezetet) (5. ábra).

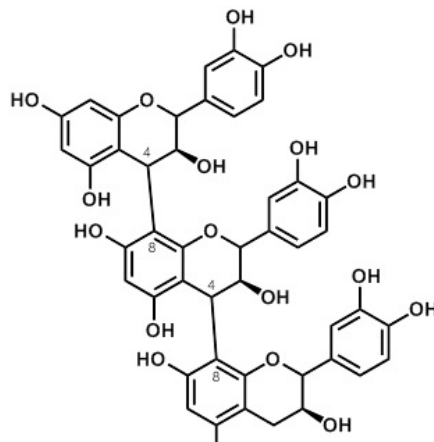
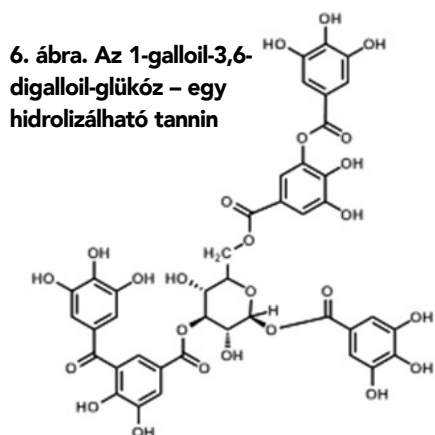
A polifenolok, beleértve az antocianinokat is, gyakorlatilag a szőlő héjában találhatók. Emiatt van szükség a kékszőlő speciális feldolgozására, azaz a napokig tartó csömöszölésre. Ez alatt lehetővé válik, hogy a polifenolok bejussanak a mustba.



5. ábra A benzopyrilium kation és érzékenysége nukleofil reagensekkel szemben

A tannin fontos szerepet tölt be a bor életében. A „tannin” kifejezés a bőriparból ered: a bőr cserzésénél használják, ilyenkor a fehérjével polimert képez, erős hidrogén-hidak jönnek létre, és a cserzett bőr így ellenáll a víznek, hőhatásnak, mikrobiális behatásnak. A borászatban a „tannin” a fenolos vegyületek egy csoportjára használatos, melyek közös tulajdonsága a vízdékonyság, az 500-3000 közötti molekulatömeg és kölcsönhatási készség fehérjékkel, poliamidokkal.

Két csoportba soroljuk a tanninokat: hidrolizálható és kondenzált tanninok. A hidrolizálható tanninok a galluszsav (vagy ellagsav) szénhidráttal képzett kopolimerjei. A 6. ábra ezt a szerkezeti lehetőséget mutatja be. A kereskedelem-ben kapható „tannin” ilyen típusú vegyületek elegye. A kondenzált tanninok csoportjába olyan flavonoid polimerek tartoznak, melyben a gyűrűvázakat C-C kötés köti össze. A leggyakrabban katechin molekulák kapcsolódnak egymáshoz trimer, tetramer, vagy még magasabb tag-számú polimer formájában. A 7. ábra egy

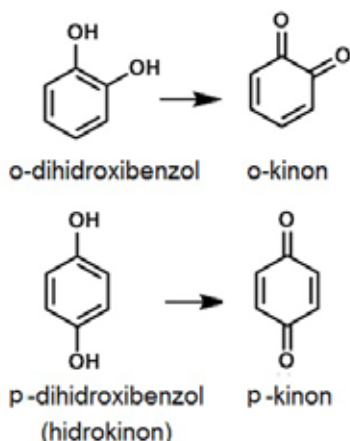


7. ábra. 4,8,4'-trikatechin: egy kondenzált tannin

4,8,4'-trikatechin szerkezetét ábrázolja. Ezek a polimerek procianidineknek is tekinthetők: sav és oxigén hatására hidrolízist szenvedhetnek és a vörös színű cianidinekké alakulhatnak.

Meg kell jegyezni, hogy a tanninok felosztása „hidrolizálható tanninokra” és „kondenzált tanninokra” csupán történeti eredetű, mivel mindkét vegyületcsoport – bár különböző körülmények között – hidrolízist szenvedhet. A két kifejezéssel inkább a polimereket képező monomereket (galluszsav-ellagsav glükozidos konjugátumai, ill. flavánok) különböztetjük meg. E helyen kell szólnunk a polifenolok antioxidáns hatásáról. Mindazon polifenolok, melyek orto vagy para helyzetben tartalmaznak hidroxil csoportot, könnyen reagálnak az oxigénnel és

8. ábra Dihidroxibenzolok és kinonok oxidációs/redukciós egymásba alakulása



kinonokat eredményeznek. (8. ábra). Az o- és p-dihidroxifenil származékok kiemelt jelentőségük azáltal, hogy redoxi rendszert képezhetnek.

A polifenoloknak ez a redukáló képessége alapvető szerepet játszik a vörösbor életének alakulásában. A bor életéről szóló, előző cikkünkben – a kénezzéssel kapcsolatban – már elemeztük, hogy az oxigén milyen sokrétűen alakítja át a borokat, legtöbb esetben előnytelenül. A vörösborban jelenlevő polifenolok azonban reakcióba léphetnek a levegő oxigénjével, és kifejtetik redukáló hatásukat. Ez az oka annak, hogy a vörösboroknál csak kis mennyiségű kénezzést alkalmazunk, hiszen a kén-dioxidnak a redukáló funkcióját a polifenol részben elláthatja. (Továbbra is szükség van azonban kis mennyiségű kén-dioxidra annak antimikrobiális hatása miatt.)

Az antioxidáns hatással kapcsolatban fontos kitérni a vörösbor egészségre gyakorolt hatására. Ismert a „francia paradoxon” jelenség, mely szerint annak ellenére, hogy a francia étrendben jelentős mértékben szerepelnek zsíros ételek, az érrendszeri betegségek kialakulása és a halálozás mértéke szignifikánsan kisebb, mint Európa északi felében. Ebben szerepet játszhat a vörösbor antioxidáns hatása: a polifenolok védik az ér falát, gátolják azokat a gyökös folyamatokat, melyek következtében a plakkok kialakulnak. A mértékletes vörösbor-fogyasztás (férfiaknál napi 200-300 ml, nőknél napi 100-200 ml) tehát egészséges. Az antioxidáns hatás mellett a vörösborban található vegyületek más hatásokat is kiváltanak. Az össz-koleszterinszintet csökkentik, azonban a protektív, védő szerepű, a vérben megtalálható HDL szintjét növelik.

Hajós György



IRODALOM

- [1] Y. Margalit: *Concepts in Wine Chemistry, The wine appreciation Guild ed., San Francisco, 2004.*
- [2] Eperjesi Imre, Kállay Miklós, Magyar Ildikó: *Borászat. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 1998.*



Színes molekulák

Az élőszervezetek valóságos kémiai laboratóriumok. Napjainkig több, mint 350 000 természetes eredetű molekulát izoláltak és jellemeztek. Ezek pigmentek, feromonok, védekező toxinok, hormonok és energiatárolásra alkalmas molekulák. A természetes molekulák közül néhány, mint például a klorofill, koffein.

C-vitamin, penicillin, riboflavin, B12 vitamin, közismertek, mások kevésbé ismertek a köztudatban. A természetes molekulák közül fontos szerepük van azoknak, melyek alapján a színeket, ízeket és illatokat érzékeljük.

Az érzékelésünk során az adott érzékszervhez (szenzor) tartozó specifikus receptorok regisztrálják a környezet ingereit, majd ezt az információt továbbítják az idegrendszer központi részei (gerincvelő, agy) felé. A természet a színeket, illatokat és ízeket is kommunikációra használja. Fontos szerepük van a felismerésben, figyelemkeltésben és a védekezésben is. Érdekes megvizsgálni mi okozza a színeket, az illatokat és az ízeket. Jelen írásban a színek érzékelésével foglalkozunk, majd ezt követően a magazin következő számaiban az illatok és az ízek érzékelésébe nyújtunk betekintést.

SZÍNES ÉLŐSZERVEZETEK

A természetben járva vagy egzotikus tájakról készített természetfilmeket nézve szemet gyönyörködtető színes élő szervezeteket, növényeket, madarakat láthatunk.

Miért színesek az élő szervezetek?

A színeknek jelentős szerepe van az élet fenntartásában, reprodukciójában. Az élőlények a színeket a táplálék felismerésére, csábításra, álcázásra, vagy más lények figyelmeztetésére használják. Gondoljunk csak a növények beporzására, vagy a madarak figyelmet felkeltő szín kavalkádjára.

A beporzás fontos része a növények életciklusának. Virágporzás nélkül a legtöbb növény nem termel gyümölcsöt vagy magokat. A méhek hangyák, bogarak, lep-



kék a legismertebb beporzó rovarok. A madarak szintén részt vesznek a virágok beporzásában. A növények a beporzók vonzására, figyelemfelkeltő látványos színű virágokat növesztenek.

Megfigyelhető, hogy a beporzók változnak a színek között. A méhek a világoskék és az ibolyaszínű, a kolibrik vörös, rózsaszínű, vagy lila, a lepkék a sárga, narancssárga, rózsaszín és piros virágok beporzói. Az állatvilágban sokszor fordul elő a figyelmeztető színezés, a raga-



dozók elhárítására is. Bár nem minden madárfajnál, de legtöbb esetben a hímivarú madarak színesebbek, mint a nőivarúak, szintén a figyelem felkeltése miatt. A színezés sok esetben segíti az egyedeket egymás felismerésében is. Sok madár szemet gyönyörködtető színeit nem maguk a madarak állítják elő, táplálékukból nyerik. Kimutatták, hogy több madár színe összefügg a madár étrendjével és az általa fogyasztott pigmentekkel.

A biológiai rendszerekben, a növények, madarak és rovarok világában a színeket, a legtöbb esetben, természetes polifenol molekulák és más pigmentek hozzák létre. Ilyen pigmentek a karotinoidok, a klorofill, a flavonoid és antocianid molekulák, vagy a madarak tollazatának színét meghatározó melaninok. A szint a festékmolekula abszorpciós és reflexiós tulajdonságai határozzák meg. A kialakuló szín sok esetben a pH függvénye. A fotoszintézisben szerepet játszó karotinoidok közé tartozik az A-vitamin, valamint számos zöldség és gyümölcs sárga, narancs és vörös színét adó anyagok. A flavonoidok többsége is sárgás színű, de egy különleges csoportjuk az antocianidok színe változik a kémhatás

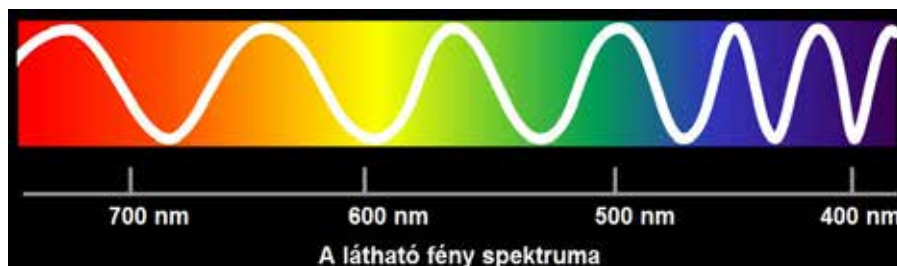
„Az állatok jóval színesebbnek látják a természetet, mint mi.”



függvényében. Az antocianidok savas pH-n vöröses, lúgos pH-nál kékes színűek, a semleges kémhatásnál lila színűek lesznek. Amennyiben az élőszervezetek színének kialakításában több pigment molekula is részt vesz, az eredő szín a vegyületek összehatásának lesz az eredménye. Tipikus példák erre a különböző helyeken termelt, eltérő érettségű szőlők és a belőlük származó borok színének eltérése is.

Az anyagok színének kialakításában a fény és anyag kölcsönhatásakor fellépő több jelenség is szerepet játszhat. Ilyenek az abszorpció, reflexió, diszperzió, szórás, interferencia, diffrakció jelenségei vagy a molekulák vibrációja és rotációja, továbbá a színcentrumok jelenléte is. Tekintettel az élőszervezetek színének kialakulásában fontos szerepet játszó természetes szerves molekulákra, a színeképződés jelenségének vizsgálatában csak az abszorpcióra és reflexióra fogunk korlátozódni. A szórás, diszperzió és interferencia jelenségei által kiváltott színeket szerkezeti színeknek nevezzük. Ilyen eredetű színek esetében, ha változik a szerkezet, a szín is változni fog. Ezen alapszik egy érdekes jelenség, bizonyos madaraknak színváltoztató képessége is (kolibri). A madár tollazatának szerkezetéről szórt fény színe megváltozik, ha megváltoztatja szárnyának szerkezetét, felfújja begyét, vagy kitárja szárnyait.

Az állatok jóval színesebbnek látják a természetet, mint mi. Bár a színérzékelésünk a legfejlettebb az emlősök között, a spektrum kisebb részét látjuk, mint sok madár, hüllő, rovar és hal. Szemünk a látható fény három alapszínére kék, sárga, vörös fényre érzékeny. Valamennyi szín a vörös, a sárga és a kék keverésével áll elő. A zöld szín a kék és a sárga keveréke, az ibolya a kék és a piros keveréke. Egyes rovarok azonban képesek ultraibolya fényt is látni. A madarak a fény négy alapszínét képesek megkülönböztetni, látásuk az ultraibolya hullámhosszakig terjed. Ez a képességük sokkal érzékenyebb színérzékelést biztosít számukra. Egyes rovarok látása még ennél is részletesebb, képesek ultraibolya fényt is érzékelni.



A SZÍNEK ÉRZÉKELÉSE

Mi az oka annak, hogy egy tárgyat színesnek látunk? A tárgyak színe a látható tartományba eső elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatásának következménye. Mi történik, amikor látható fény éri egy objektum felületét?

A látható fény energiaspektruma a következő sorrendben növekszik: (kis energia) vörös, narancs, sárga, zöld, kék, ibolya (nagy energia),



Kiegészítő színek

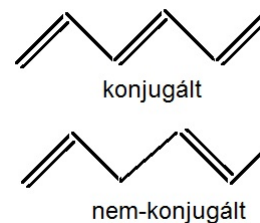
Ha a fény minden hullámhosszon reflektálódik, ekkor fehérnek, ha minden hullámhosszon elnyelődik, akkor feketének észleljük a tárgyat. Ha teljesen áthalad a tárgyon, akkor színtelen lesz (üveg). Abban az esetben, ha bizonyos hullámhosszú komponensei elnyelődnek, az a része, amely nem nyelődött el reflektálódni fog. A reflektált fény hullámhossza alakítja ki a tárgy színét. Megjegyzendő, hogy a reflektált fény az elnyelt kiegészítő színe lesz. Akkor kiegészítő színpár két színes fény, ha keveredésükből fehér fény jön létre. (Festékek esetében a kiegészítő színpárokat a vásznon összekeverve szürke szín alakul ki.) A komplementer színpárok

egymással szemben helyezkednek el a színekörön.

Ha a spektrum ibolya része abszorbeálódik akkor a sárga fény lesz az észlelt. Ha a kék vagy a zöld nyelődik el, akkor a narancs, illetve vörös szín lesz megfigyelhető. A reflektált rész szemünkbe jut és kölcsönhatásba lép a szemünk szenzorjainak molekuláival, melyek információt küldenek az agyunknak és a színt azonosítani fogjuk.

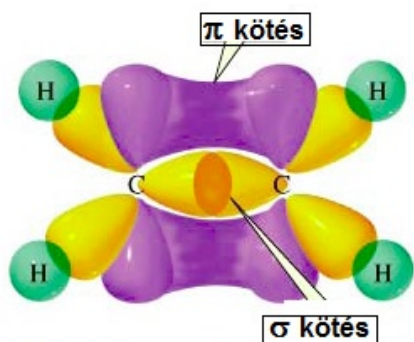
A kérdés tehát az, miért van, hogy a fény bizonyos hullámhosszú komponensei abszorbeálódnak, mások pedig nem?

Ezt az objektum molekuláinak szerkezete (elektronszerkezete) határozza meg. A legegyszerűbb szeretlen vegyületek, amelyek kevés kötést és kevés funkcionális csoportot tartalmaznak, nem abszorbeálják a látható fényt, így színtelennek vagy fehérnek tűnnek. A bonyolultabb molekulák, ezek közül különösen azok, amelyeknek több konjugált kettős kötése van, színesek lesznek.



Konjugált kettős kötéses rendszereknek nevezzük azokat a szerkezeteket, amelyekben az egyes kötések (σ -kötés) és a kettős kötések (π -kötés) felváltva követik egymást a szénatomok láncában.

A **szigma-kötés** (σ -kötés) olyan kovalens kötés, amelyben a kémiai kötést létrehozó elektronpár a kötés tengelyére nézve forgásszimmetrikus molekulapályán helyezkedik el. A **pi-kötés**



Kettős kötés az etilén molekulában

(π -kötés) olyan kovalens kémiai kötés, amelyet párhuzamos tengelyű p -pályák képeznek. A **kettős kovalens kötés** kialakításában egy **szigma**, és egy **pi-kötés** vesz részt. Mivel ebben a hibridizációban csak egy s - és két p -pálya érintett, az sp^2 hibridizáció elnevezést alkalmazzák. A szigma-kötés kötési energiája nagyobb, mint a pi-kötésé. Ez a kötés van a legalacsonyabb energiaszinten, ezért minden kovalens kötésben van szigma kötés. A kettős kötések erősebbek, mint az egyszeres kötések, és a kötéstávolság is kisebb bennük. A kettős kötések – elektronban gazdag voltuk miatt – reakcióképesebbek.

Miért okozzák a konjugált ket-tős kötések rendszerével rendelkező molekulák látható fény abszorpcióját? Amikor

ultraibolya illetve látható fényt abszorbeál egy molekula, akkor a fény energiája a vegyértékelektronok, vagyis a külső elektronok energiáját fogja növelni. Más szóval, ha a molekula abszorbeálja a fényt, az alapállapotban levő elektronok magasabb energiájú gerjesztett állapotba kerülnek. Ha a gerjesztett állapot energiája jóval nagyobb, mint az alapállapoté, akkor a gerjesztést csak nagy energiájú fény tudja létrehozni. Ezzel ellentétben, ha a gerjesztett állapot energiája közel van az alapállapot energiájához, kis energiájú, fény is gerjeszteni képes a molekulát. Konjugált elektronrendszerrel rendelkező molekulák esetében a gerjesztett állapotok energiája közel esik az alapállapot energiájához. Ez azt jelenti, hogy kisebb energiájú, hosszabb hullámhosszú elektromágneses sugárzás is gerjeszteni képes az elektronjait. Az aktuális energiakülönbséget a konjugáció mértéke határozza meg. A többszörösen konjugált elektronrendszerű molekulák esetében, az alap és gerjesztett állapotok energiáinak különbsége tovább csökken. Így a gerjesztésükhöz szükséges energia is tovább csökken. Vagyis, a több konjugált kettős kötéssel rendelkező

molekulák, alacsonyabb energiájú, hosszabb hullámhosszú fotonokat abszorbeálnak, mint a kevesebb konjugált kötéssel rendelkezők.

Hogyan befolyásolja ez egy vegyület színét? Tekintsünk néhány példát a karotinoidok köréből.

A karotinoidok a látható fény ibolya-kék-zöld (350–550 nm) színeit nyelik el és a sárga, narancs és vörös színeket reflektálják szemünkbe.

A retinol vagy más néven A-vitamin, (mely hatásos antioxidáns és sejtszabályozó, vagyis



segíti a sejtek normális működését, egészsége-sebb és jobb sejtek képződését) öt konjugált kettős kötéssel rendelkezik, a spektrum ibolya részét abszorbeálja, így zöldnek fogjuk látni. A **b-karotin**, mely a sárgarépa, a sütőtök, a sárga-

dinnye jellegzetes színét adja, vagy a számos zöldségben jellemző, a szem retinájában az erős fény ellen védelmet nyújtó lutein és zeaxantin továbbá a paradicsom pigmentje a likopin molekula is, 11 konjugált kettős kötéssel rendelkeznek, a spektrum kisebb energiájú kék és zöld részét abszorbeálják, így sárgás- vörösnek látszanak.

Ellenpélda az 1,3,5-heptatrién, amely csak három konjugált kettős kötéssel rendelkezik, nem abszorbeálja a spektrum látható része és így színtelennek tűnik.

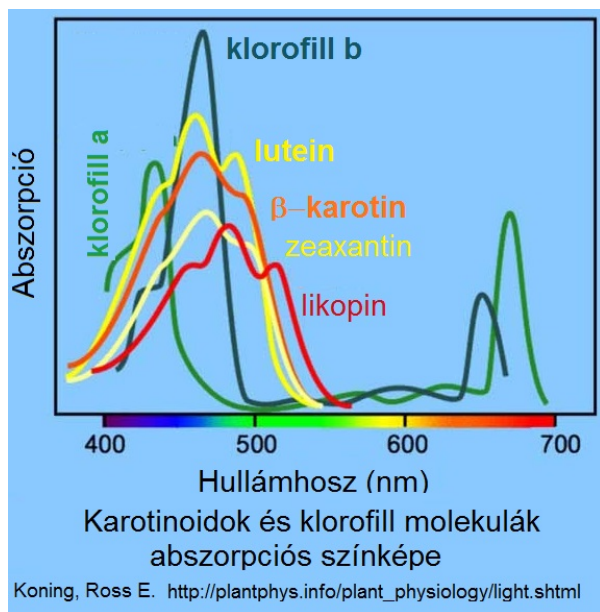
Bár a molekulák elektronszerkezetének és így a színük kialakításában a konjugált kettős kötések fontos szerepet játszanak, a molekulák más jellemzői, például ligandumjaik eltérő abszorpciós tulajdonságai módosíthatják a szín kialakulását. Példa erre az azonos számú konjugált kettős kötéssel rendelkező, de eltérő szerkezetű b-karotin és a likopin eltérő színe, továbbá a három karotinoid, a b-karotin, a lutein és zeaxantin sárga-narancs színvariációi is.

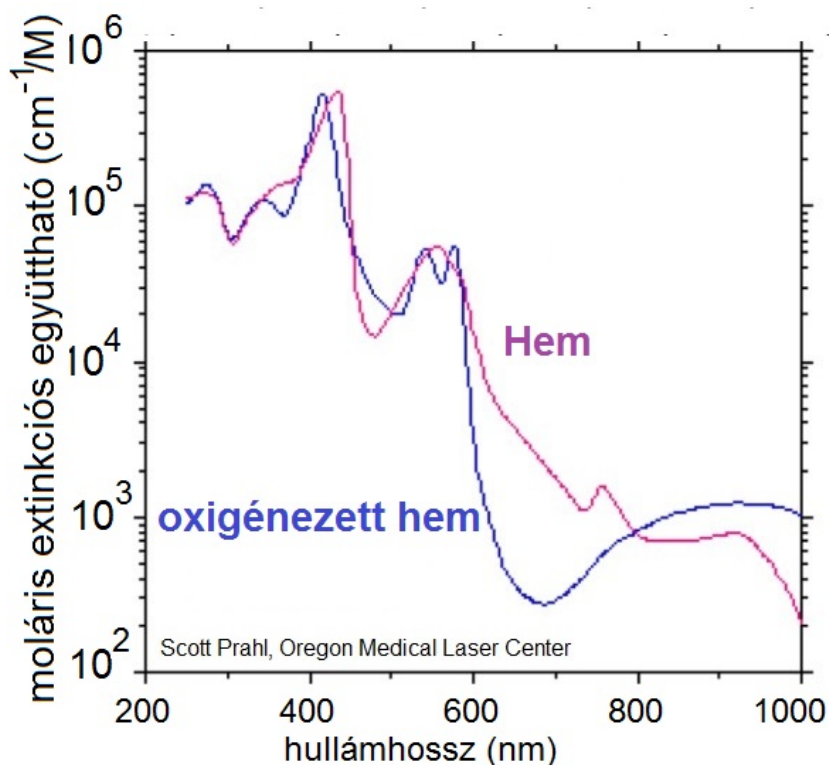
Igen érdekes két porfirin molekula, a növények fotoszintézisében jelentős szerepet játszó és a levelek zöld színét okozó klorofil molekula és a nagyon hasonló szerkezetű vörösvértestek vörös színéért felelős hem molekula.

(A levelek zöld színéért pontosabban két klorofil vegyület felelős, az egymástól csak egy oldalláncban különböző klorofil-a és klorofil-b molekula).

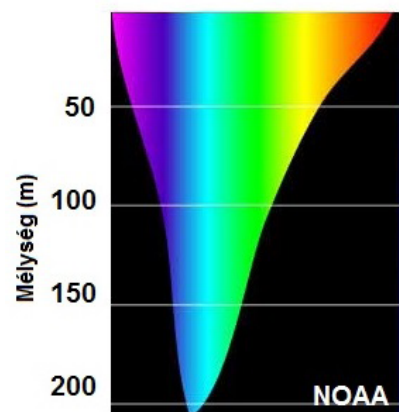
A hem molekula fontos szerepet játszik a véráram oxigénszállításában, része oxigénszállító fehérjéknek, a hemoglobinnak és a mioglobinnak.

A klorofil négy pirrol-gyűrűből álló porfirin vázat és a közepén megkötött Mg^{2+} -iont tartalmazó komplex vegyület. A hem





Abszorpció spektrum



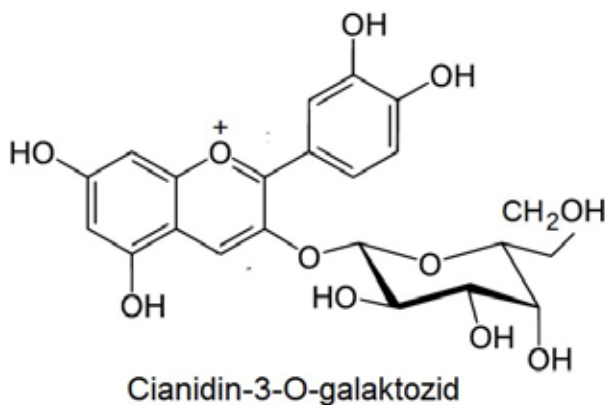
A fény behatolása az óceánokba

drasztikusan, egyre mélyebbre ereszkedve, de változik a fény színe is. A víz molekulái elnyelik a hosszabb hullámhosszú, kisebb energiájú fényösszetevőket, a vörös, sárga és zöld komponenseket. A rövidebb hullámhosszú, nagyobb energiájú hullámhosszú kék fény, képes legmélyebbre eljutni. (A kék fény pedig a vízmolekulákon szóródva hozzák létre az óceánok vízének kék színét.) 200m és 1000m között a megvilágítás fokozatosan szürkül,

végül teljesen megszűnik. A mélyebb régiókba kívülről fény már nem hatol be.

A felszínhez közel eső zónában 0-200m az élő szervezetek általában kék-zöldek, gyakran alsó, sötét borítással, hogy elrejtsek magukat a ragadozóktól. Mivel a növények fotoszintézis nélkül életképtelenek az óceánok és tengerek partközeli területein honosodtak meg, vagy a víz felszínén lebegnek, vagy a sekély partközeli tengerfenékre telepedtek. Ilyenek a

moszatok, tengeri algák vagy a tengerifű is. A növények többsége, klorofill pigmentje miatt, továbbra is zöldszínű. Kivétel ez alól a trópusi vizek néhány növénye, a vörös moszatok és a vörös alga. A színüket a fikoeritrin nevű kék fényt abszorbeáló, a fotoszintézisre alkalmas, érdekes vörös pigmentjük okozza. Mivel a kék fény hatol legmélyebbre a fel-



szín alá a vörös alga mélyebbre képes települni a zöld algánál. A pigment molekula hasonlóan, mint a klorofill, négy pirrol gyűrűt tartalmaz, ezek azonban nem képeznek zárt porfirin gyűrűt, nyitott láncot alkotnak. Ez a molekula is több konjugált kettős kötést tartalmaz

Az óceánok mélyebb részein 1000-11000 m között, kevés vagy egyáltalán nincs növényi élet.

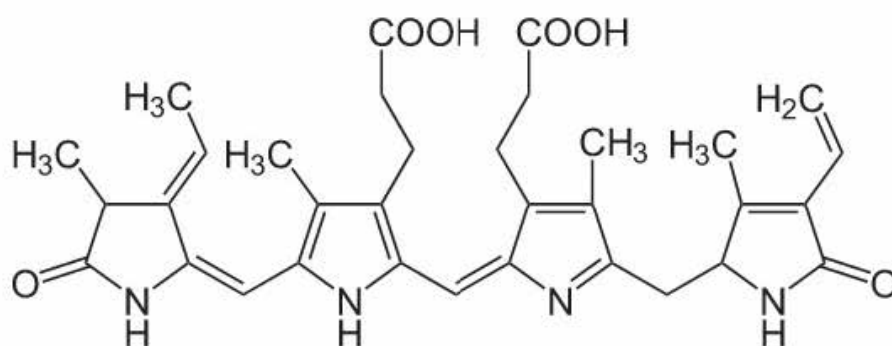
A mélyebb rétegekben, a szürkületi zónában (100-1000m) élő állati szervezetek piros, vagy vörös színűek. Sok közülük, a vörös színt álcázásra használja. Pigmentjeik csak a vörös fényt képesek reflektálni, de mivel ilyen nem áll rendelkezésre, fekete színűnek látszanak, illetve egyáltalán nem látszanak ellenfeleik számára. Kivételek azok a halak, melyek fluoreszkálnak. A jelenséghez külső fényre van szükség, azért ezek az élőlények az óceánok még fénnel megvilágított felső rétegeiben honosak. A fluoreszkáló halak elnyelik a fényt, majd megváltoztatva a színét, kisebb energiájú, hosszabb hullámhosszú fényt villantanak fel. Néhány halnak csupán a szeme világít, más fajok egyedi mintázatokkal rendelkeznek a testükön álcázás céljából. Bizonyos mintázatok csak akkor láthatók, amikor saját társaikkal találkoznak.

1000 m alatt szinte semmilyen nappali fény nem tud behatolni. Sok mélytengeri szervezet azonban képes saját színes fényt kibocsátani, biolumineszcencia útján.

A biolumineszcencia jelensége a biokémiai reakción alapul. A fluoreszcenciával



Vörös alga



Fikoeitritin

és a foszforeszcenciával ellentétben, a biolumineszcenciás reakciók nem igénylik a napfény vagy más elektromágneses sugárzás kezdeti abszorpcióját. Az élő szervezet lumineszcenciája, olyan kémiai reakció eredménye, amely alatt a kémiai energia alakul át fényenergiává. Az élő szervezetek biolumineszcens reakciói igen változatosak lehetnek, de általánosságban enzimkatalizált kemolumineszcens reakci-

óval jellemezhetők, ahol a fénykibocsátó pigment, más néven luciferin oxidálását egy enzim, a luciferáz enzim katalizálja. A kémiai reakció a sejten belül vagy azon kívül is előfordulhat.

Becslések szerint a mélytengeri élőszervezetek kilencven százaléka bár különböző kémiai reakciók felhasználásával, de képes biolumineszcenciára. A legtöbb tengeri élőlény a tengervízben leg-

messzebbre terjedő kék fényben lumineszkál, bár egyes halak vörös és infravörös fényt is képesek kibocsátani.

Az óceánok mélyén fény hiányában a biolumineszcenciás színes fény segíti az élőlényeket életük fenntartásában. A trópusi vizek

halai, a horgászhal, viperahal, lámpáshal, vagy a tintahal a biolumineszcias felvillanásokat használják figyelemkeltésre, az zsákmány csalogatására is. Más halak a támadóik elijesztésére, párjaik keresésére használják fényjeleiket.

A természetes színezőanyagok kémiaja igen érdekes, gazdag fejezete a kémiának. Arról még nem is szóltunk, hogy milyen érdekes kémiai, biokémiai reakciók sorozata útján szintetizálják az élőszervezetek, a színeik kialakulásáért felelős molekulákat.

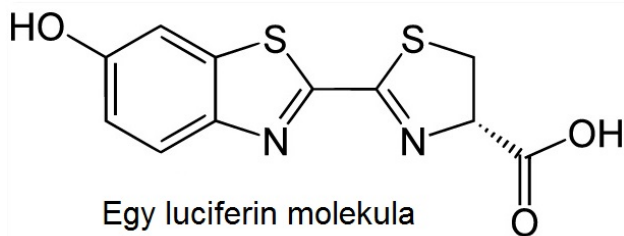
A színkommunikáció a természetben az élet fennmaradásának egyik hajtóereje. Az élet fenntarthatóságát, az élőszervezetek alkalmazkodását, reprodukcióját és az anyagcseréjét segíti elő. Hasonló szerepe van a természetben az illatok és ízek érzékelésének is. Az „illatos” és „ízese” molekulák kémiajával azonban a magazin egy következő számában fogunk foglalkozni.

Pálkás Gábor

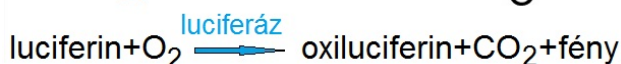


IRODALOM

- Notheisz Ferenc, Szerves Kémia
www.staff.u-szeged.hu/~notheisz/1.fejezet.doc
 Wunderlich Lívia, Szarka András
 A biokémia alapjai, 2014
 Green plants and chlorophyll
<http://www.webexhibits.org/causesofcolor/7A.html>
 Markó László
 Szerves kémia I.
 Antus Sándor, Mátyus Péter
 Szerves Kémia III.
 Kurt Nassau
 The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color
 New York, Wiley 2001
 Albrecht Mannschreck and Erwin von Angerer
 J. Chem. Educ. 2011, 88, 1501–1506
 Koning, Ross E. 1994
 Light. Plant Physiology Information Website
http://plantphys.info/plant_physiology/light.shtml
 Eric M. Th. et al.
 Photochemistry, Photobiology, 1751-1097.1987
 youtube: David Attenborough természet-filmjei



Egy luciferin molekula



A KRISTÁLYOK BELSŐ VILÁGA



1. ÁBRA

Füst kvarc

A gyakorlati felhasználással párhuzamosan a felvilágosodás idejére a kristályok formáinak rendszerezésével (lapszögek állandóságának törvénye, 1669) a kristálytan egzakt tudománnyá fejlődik. Optikai vizsgálatokkal megállapítják, hogy a kristályok hét tengelykeresztben értelmezhetők. Az úgynevezett racionalitási törvény [1,2] felismerésén túl RJ Haüy abbé megsejti (1784) a síklapok által határolt kristályok (1. ábra) sok milliárdnyi (mintegy 10^{18} - 10^{20}) azonos elemi cellából felépülő térszerkezetét. A kristályok tehát a természet térszerkezettel bíró katedrálisai (2. ábra).

Ez az absztrakt gondolkodás megtermékenyíti a következő két évszázad búvárkodásait. A forgástengelyek inverzióval kombinálva elvezettek hét kristályrendszer 32 kristályosztályájának felállításához. Ezek a kristályok külső alakjából kellő gyakorlattal még felismerhetők. A lapokon belüli rend feltárására, azaz Haüy elemi celláinak igazolására azonban még több, mint száz évet kellett

Mint előző cikkünkben (A kőbe zárt szépség, Kémiai Panoráma, 2009, 2. szám, 12-15.) bemutattuk, az ásványok, különösképpen kristályos formáikban az évezredek során az ember családi és közösségi környezetének nélkülözhetetlen nyersanyagai, majd civilizálódásának előrehaladtával gazdagodásának szimbólumai (ékszerek), kulturális igényeinek tárgyi bizonyítékai (serlegek, tálak, egyéb dísz tárgyak) lettek.

várni. Írásunk a kristályok térszerkezete és a katedrálisok felépítése közötti hasonlóságokat felhasználva szeretné az előbbieket jobb megértését elősegíteni.

A XIX. század végére az elképzelt rácsok szerkezetének tanulmányozása, egyebek között a forgástengelyek translációval való kombinálása, számos természetbúvár munkájának eredményeképpen végül is elvezetett 230 tércsoport megalkotásához (ES Fedorov, 1885; A Schönflies, 1891; W Barlow, 1894). Ez a bámulatos emberi teljesítmény azonban fikció maradt volna a röntgensugárzás felfedezése (1895) nélkül. Még így is 17 évet kellett várni a röntgendiffrakció, azaz a kristályok interferencia kísérte sugárszórásának (Laue, 1912) észleléséig. A kezdeti sikerek (első kristályszerkezetek, 1913) ellenére további hét év telt el P Niggli azon felismeréséig (1919), hogy az általa homogen diszkontinuumnak nevezett kristályok szerkezetének szabatos leírásához nélkülözhetetlen Fedorov, Schönflies és Barlow 230 tércsoportja. Az azóta eltelt 90 év alatt számos Nobel-díjjal kitüntetett felfedezés vezetett oda, hogy előbb az

ásványok, majd egyre több, elsősorban a gyógyszertervezésben felhasználható szerves kristály szerkezete vált ismertté a röntgen sugárforrások és a diffrakciós készülékek napjainkban már szinte exponenciális fejlődésének eredményeként. A hemoglobin, illetve a mioglobin szerkezetének közlése óta (M Perutz és J Kendrew, 1952), mára már több tízezer fehérje térszerkezete is ismeretes. Még a számítástechnika széduletes fejlődése is a félvezetők diffrakciós szerkezetvizsgálatának alapján vált lehetővé.

Ha monokromatikus röntgensugarat ejtünk egy alig néhány tized mm-es kristálykára, amelyhez és a szórt sugárzást detektáló eszközkhöz (korábban film, majd ionizációs detektor, újabban sugárérzékeny térdetektor) megfelelő, esetenként bonyolult mozgást rendelünk, akkor a háromdimenziós kristályrácsról

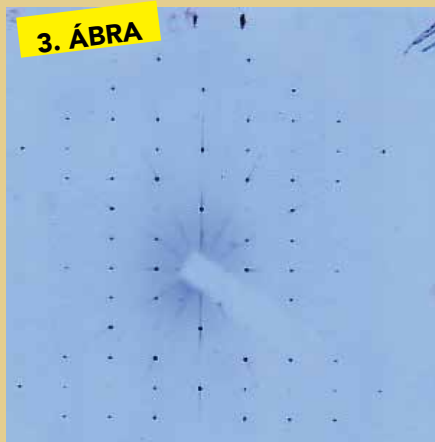


2. ÁBRA

Kölni dóm

ÁSVÁNYOK, KRISTÁLYOK, KATEDRÁLISOK II.

3. ÁBRA

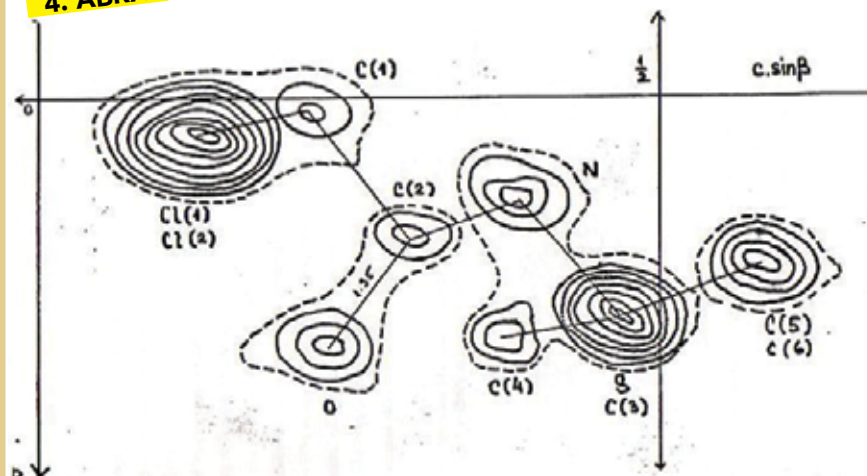


Reciprokrács leképzése precessziós kamrával

síkokra bontható kétdimenziós rácsképeket (3. ábra) rögzíthetünk [2]. A lefényképezett rács-szerkezet reciprok viszonyban áll a kristály rácsával, annak összehúzódására kitágul, míg kitágulására összehúzódik. Mérete függ a röntgensugártól is, a hullámhossz növelésére kitágul, csökkentésére összehúzódik. A diffrakciós kép ezen tulajdonsága teszi lehetővé az óriásmolekulák (enzimek, vírusok) diffrakciós adatainak összegyűjtését is.

A 3. ábrát tanulmányozva számos szimmetria tulajdonságot is felismerhetünk, például azt, hogy a rács két tengelye merőleges és a folt sorok tükröszimmetriát mutatnak. A rácsot alkotó pontok feketedése különböző, néha éppenséggel nulla is lehet. Ezen foltintenzitások

4. ÁBRA



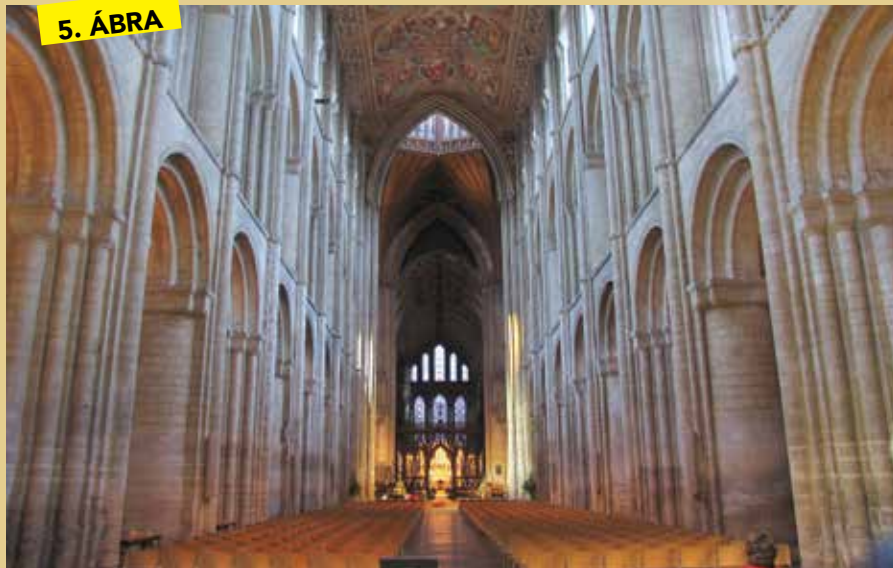
Az S,S-dietil-N-diklóracetil szulfilimin molekula elektronsűrűség térképe kétdimenzióban

6. ÁBRA



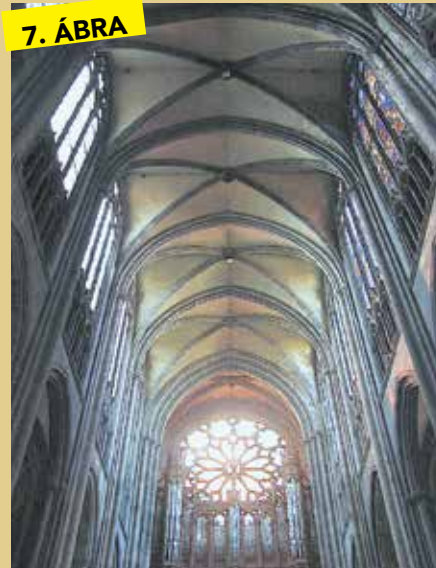
Ely (a) és Peterborough (b) periodicitás hasonlósága és különbsége

5. ÁBRA



Ely (Kelet-Anglia) normann katedrálisának főhajója

7. ÁBRA



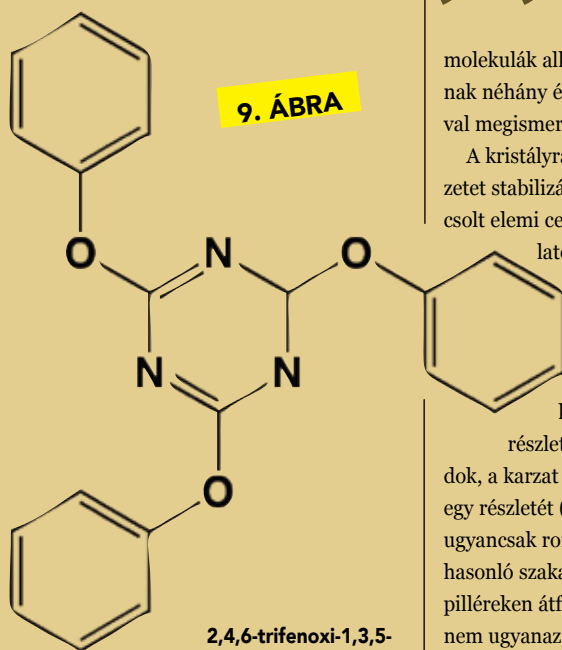
Clermont gótikus mennyezetének szimmetriái



8. ÁBRA

Lausanne gótikus katedrálisának ablaka

összessége (kis molekulánál több ezer, fehérjénél több tízezer) megfelelő matematikai módszerekkel lehetővé teszi az atomok elektron-sűrűség-eloszlásának kiszámítását a Haüy megálmodta elemi cellákban. A kapott elektron-sűrűség-eloszlás a rácsot felépítő molekulák tér szerkezetének léptékarányos ($1 \text{ cm} = 1 \text{ Å}$) modellje (4. ábra). Jelen írásunkban a szerves



9. ÁBRA

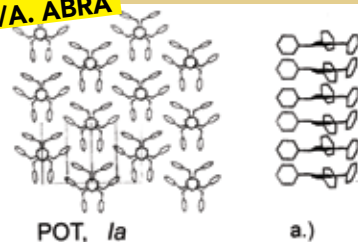
2,4,6-trifenoxy-1,3,5-triazin (POT) szerkezeti képlete

„A katedrálisok segítenek megérteni a kristályok alapvető szimmetriáit”

molekulák alkotta kristályok belső szimmetriáinak néhány érdekességét szeretnénk az olvasóval megismertetni.

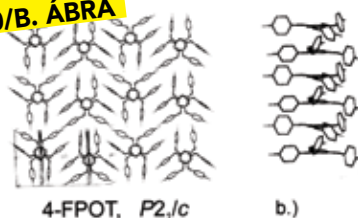
A kristályrács egységeinek (például a szerkezetet stabilizáló hidrogénkötések által összekapcsolt elemi celláknak) a szakembertől is gyakorlatot kívánó értelmezése minden esetben a rácsképző szimmetria művelet, a transláció vizsgálatából indul ki. Megértésére bemutatjuk Ely normann román katedrálisának hajóját (5. ábra). Ha részletesebben megvizsgáljuk az árkádok, a karzat és az ablakok ismétlődését, azaz egy részletét (6a ábra) összehasonlítjuk a közeli, ugyancsak román peterborough-i katedrális hasonló szakaszával (6b ábra) kitűnik, hogy a pillérekén átfektethető tükörsíkok ismétlődése nem ugyanaz. Míg Peterborough pillérei és árkádjainak osztósudarai is tükörszimmetriát mutatnak, Elyben csak a pilléreknek van tükör-

10/A. ÁBRA



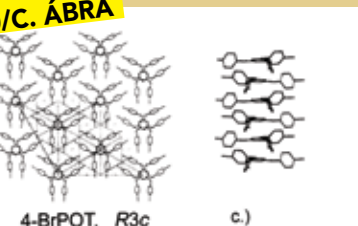
A POT molekula oszlopai és az ezek által felépített térrácsok

10/B. ÁBRA



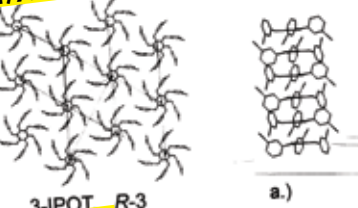
A POT para-fluór (4-FPOT) származékának molekula oszlopai és az ezek által felépített térrácsok

10/C. ÁBRA

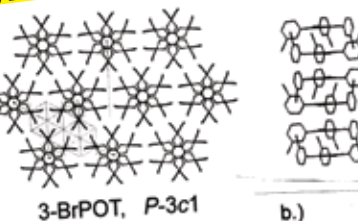


A POT para-bróm (4-BrPOT) származékának molekula oszlopai és az ezek által felépített térrácsok

11/A. ÁBRA



11/B. ÁBRA



A meta szubsztitúció hatására átrendezett oszlop szimmetriák. 3-IPOT (a) oszlop szimmetriája végig C_{3i} , míg kisebb szubsztituensek (Br, Cl, Me...) esetén (b) felváltva C_{3i} és D_3

síkja. Következésképpen Elyben két árkád együtt képezi a ismétlődés (transzláció) egységét.

A transzláció és a tükörsíkok kapcsolata még jobban látható a gótika csúcsát képviselő clermont-i katedrális mennyezetén (7. ábra). A mennyezetet hossz tengelye szerint egy tükörsík osztja két félre. Az erre merőleges hevederek jelölik ki az „elemi cellát.” A hevederek egyben tükörsíkok, és ebben a minőségükben további tükörsíkokat képeznek a gótikus ívek közepén is, míg a zárókövek kétfogású szimmetria tengelyek (digírek). A transzláció tehát a szimmetria műveleteket megsokszorozza. Magasabb értékű forgástengelyek (trigírek, tetragírek és hexagírek) általában a díszítményeken, s főleg a rózsablakokon ismerhetők fel.

Alkalmazzuk ezeket az ismereteket megfelelően kiválasztott molekulák rácsépítő tulajdonságainak megismerésére! A lausanne-i katedrális ablakán (8. ábra) a domináns négyfogású szimmetria tengely (tetragír) mellett trigír körüli minták is felismerhetők. Ilyen szimmetriával bír a molekulakomplexek képzésére alkalmas 2,4,6-trifenoxi-1,3,5-triazin (POT) molekula (9. ábra). A POT és származékainak molekulái oszlopokat képeznek. Az oszlopokban az akirális molekulák szoros illeszkedése egyirányú (AAAA . . .), vagy ellentétes irányú (ABAB . . .) virtuális forgást mutat. Az ellentétes forgásirányú POT molekulák oszlopait a hossz tengely mentén csúszósíkok (tükrözés + transzláció) tartják össze. A párhuzamos oszlopokat az előbbiekre merőleges transzlációt kiváltó csúszósíkok rendezik össze tércentrált monoklín cellákká (10/A ábra).



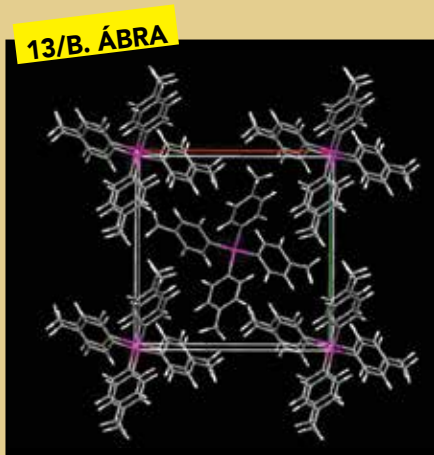
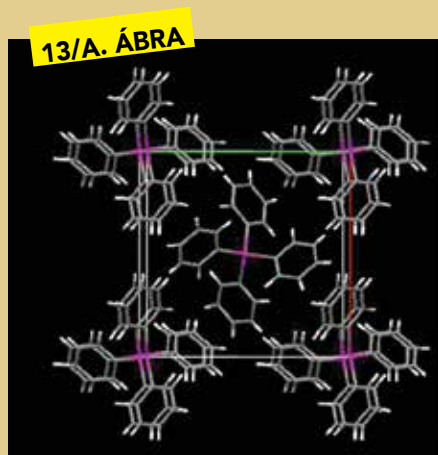
A „négyezet” Peterborough hosszházának és keresztházának találkozásában

Ha a fenil gyűrűket para-helyzetben fluorral szubsztituáljuk a kapott 4-FPOT molekulák oszlopai sávokban felváltva, a monoklín tengely (x-koordináta) körüli 180° -os forgással a fejük tetejére állnak. Az elfordulások eredményeképpen a sávokat elválasztó csúszósíkok helyébe, az elemi cella megőrzésével, inverziós centrumok sorai lépnek. Ezek az oszlopokat összetartó csúszósíkokkal együttműködve az x-tengely irányában kétfogású csavartengelyeket (helikodigíreket) generálnak. Összefoglalva, a kétdimenziós szerkezetazonosság megőrzésével a tércentrált monoklín elemi cellából a szerves

molekulák között $\approx 35\%$ -os gyakoriságú primitív monoklín cellát hozzák létre (10/B ábra), melynek tércsoportja $P2_1/c$ [1].

A szubsztitúció krisztallográfiai hatásának kiszámíthatatlanságát mutatja, hogy a nagyobb halogén atomok (Cl, Br, I), továbbá az alkil homológok (metil, etil, izopropil csoportok) para-helyzetű beépítésével az új 4-XPOT származékok kristályrácsában a molekula oszlopok elfordulások helyett, szigorúan háromfogású tengelyek (trigír) körül formálódnak. Ezek a 4-XPOT származékok a POT egyetlen hossz tengely irányú csúszósíkját megháromszorozva a magasabb szimmetriájú trigonális rendszerben kristályosodnak (10/C ábra). Egybevetve POT és para-szubsztituált származékainak a molekula oszlopok tengelyére merőleges vetületét (10/A és 10/C ábra), azok alig mutatnak különbséget. Izostrukturálisak, de nem izomorfok, mert elemi cellájuk eltérő, monoklín, illetve trigonális rendszerű.

A meta-szubsztitúció hatását vizsgálva, a transzláció által összetartott molekulaoszlopok szimmetriájában további változásokat észlelünk. A legnagyobb para-szubsztituens a jó meta-helyzetben (3-IPOT) az oszlop minden második molekulájának 180° -os átfordulását okozza. Ezáltal a molekulák mind egyirányú (virtuális) forgást mutatnak. A molekula síkjából kiforduló



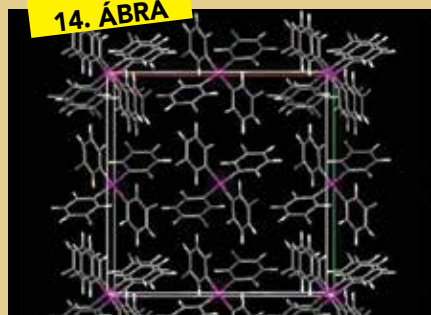
Az óntetrafenil (A) és para-metil (B) származékának elemi cellája



meta-szubsztituált fenil gyűrűk ütközését elkerülendő a molekulaoszlop tengelye körül további 60° -os elfordulás megy végbe (11/A ábra). Az átrendeződés megszünteti a csúszósíkokat, helyettük a háromfogású tengelyen keletkező szimmetria centrumok kapcsolják össze a molekulákat. A molekulaoszlop szimmetriája C_{3i} .

Ezt az oszlopot váltakozva kétféle dimer alkotja - Ely árkádjainak váltakozó szimmetriájához hasonlóan. Az egyik magába foglalja a hat jód atomot, a másik üres. Ha a jód atomokat brómra, klórra, vagy metil csoportra cseréljük, újabb átrendeződést tapasztalunk. Most a jód-nál kisebb meta-szubsztituenseket bezáró dimerek közül minden második fordul át 180° -kal az oszlop tengelyére merőlegesen. Ez az

14. ÁBRA



Az öntetrafenil meta-metil származékának elemi cellája

újabb nem krisztallográfiai forgás a tércsoport szimmetria megváltozása mellett biztosítja az újabb meta-származékok izosztukturalitását. A

15. ÁBRA



Öt elemi cella kooperációja a meta-szubsztituáció kiváltotta rácsátrendeződésben

meta-szubsztituenseket bezáró dimerek közötti szimmetria centrumok megszűnnek, helyükbe rétegenként három-három 60° -ot bezáró digir jelenik meg (11/B ábra). A váltakozó C_{3i} és D_3 oszlopszimmetria emlékeztet Ely váltott támállásának rendjére.

A katedrálisok hossz- és keresztházának találkozásában kialakuló négyzet gyakran mutat díszes négyfogású szimmetriát (12. ábra). Ehhez hasonló szimmetriával bírnak a tetrafenilmétán és homológjainak $[(C_6H_5)_4X]$, $X = Si, Ge, Sn$ és Pb] a kristályai is. A 13/A ábra az öntetrafenil tetragonális rácsát mutatja. A közepén ülő $(C_6H_5)_4Sn$ molekula némileg el van fordulva az elemi cella nyolc sarkát képező $(C_6H_5)_4Sn$ tetraéderekhez képest. Ha a fenil gyűrűket orto helyzetben metil csoporttal szubsztituáljuk a szerkezet nem változik. Para szubsztitúció esetén azonban a centrális molekula az elemi cella hossz tengelyére merőleges 180° -os elfordulással irányát tekintve megkülönböztethetetlen lesz az elemi cella nyolc sarkát alkotó tetraéderektől (13/B ábra). Ezt az elrendezést tércentrált rácsnak nevezzük. Érdekessége, hogy változás nélkül tolerálja a metilnél nagyobb (MeO és MeS) szubsztituenseket is. E kristályok izosztukturalitása a szubsztituens további növelésével azonban véget ér. A $(p-EtO-C_6H_4)_4Sn$ molekulák nem krisztallográfiai forgásokkal alacsonyabb szimmetriájú (monoklin rendszerű) rácsot formálnak.

A meta-szubsztitúció, legalábbis metil csoport esetében egy sajátos átrendeződéssel, ugyancsak fenntartja a tetragonális rácsot (14. ábra). Megértéséhez induljunk ki az alpmolekula rácsából (15. ábra). A deltoiddal kijelölt molekulák öt szomszédos elemi cellát jelölnek ki. A középső tetraéder a meta-szubsztitúció hatására a tetragonális tengely mentén az elemi cella négy sarkát képező tetraéderek magasságába

16. ÁBRA



A lausanne-i gótikus katedrális főhajója



17. ÁBRA



A firenzei dóm gótikus belsőtere

emelkedik. Erre azokból kettő, átlósan kapcsolva, az ütközést elkerülendő $\frac{1}{4}$ cellahosszal tovább vándorolnak, míg a másik kettő $\frac{1}{4}$ cellahosszal ellentétes irányba mozdulnak el. Elmozdulásuk hatására egy szuper tetraéder képződik, melynek csúcsán ülő molekulák az új dupla térfogatú (centrált) cella oldalfalain helyezkednek el, míg az öt tetraéder egy tetragonális piramist képezve adják az új cella sarkokat (0,0,0) és az új elemi cella közepét ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) képező molekulát.

Bár a nem krisztallográfiai mozgások virtuálisak, azt világítják meg, hogy szubsztitúció hatására milyen új molekuláris rend alakul ki a folyadékfázisból történő kristályépítkezések során. Maga a kristály már csak a végállapotot mutatja.

Kristályosodás közben a fizikai és kémiai környezettől függően különböző minőségű kristályokat nyerhetünk. Kisebb-nagyobb rendezetlenségektől a polimorfiaig számos jelenséggel

19. ÁBRA



Kölni katedrális, a késő gótika csodája

találkozhatunk. Megeshet, hogy ugyanabból az oldatból több polimorf válik ki egyszerre. Szerencsés esetben a szerves molekulák tautomeriáját is vizsgálhatjuk szilárd fázisban (dezmotrópia), vagy éppen racém molekulák spontán rezolválódnak. A középkori katedrális építkezésekben is fellelhetők anomáliák és az azokat hátrító kísérletezések, sőt alapvetően különböző építési koncepciók. A lausanne-i szé-

kesegyház hajója (16. ábra) még árulkodik az árkádok oszlopainak és gyámjainak megformálásában mutatkozó bizonytalanságról. Az olasz gótika (17. ábra) egy-két kísérlettől eltekintve, meg sem próbálta az Ile de France területén feltalált és tökéletesített (7. ábra) és távoli vidékekre exportált tám és gyámrendszer alkalmazását. De mire eljutott Brabantba, az már egy továbbfejlesztett, letisztult formában köszön ránk a héthajós antwerpeni (18. ábra) székesegyházban. Köln (2. és 19. ábra) pedig azt bizonyítja, hogy évszázadok múltával is lehetett szinte tökéleteset alkotni, és meghaladni azt, ami korábban nem sikerült.

A kristályokkal is így vagyunk, újabb és újabb technikákkal olyan rácsokat, szupramolekuláris rendszereket formálhatunk, ami a kristályépítés (crystal engineering) hatékonyságát bizonyítja.

Az írás megjelent a magazin 3. számában 2010-ben.

Kálmán Alajos
1935-2017

18. ÁBRA



A héthajós antwerpen-i katedrális főhajója



További olvasnivalók a kristályszerkezetekről:

Fejezetek a Farkas Béla és Révész Piroksa szerkesztette: *Kristályosítástól a tablettázásig* című munkában, Universitas Szeged Kiadó 2007:

[1] Kálmán Alajos: *Kristálytani alapfogalmak* (16-42. oldal).

[2] Bombicz Petra: *Egykristályok előállítása és röntgendiffrakciós vizsgálata* (44-60. oldal).

A ginzeng gyökér



A ginzeng növény Kínából, Koreából származó évelő, télálló, 60-80 cm magasra növő jól ismert gyógynövény. A növény gyökerét évezredek óta gyógyításra használták Kelet-Ázsiában. Európában a XVIII. században lett ismert. A gyökér törzsének van gyógyhatása. Fehér- és vörös változata is ismert.

Két fő típusa az ázsiai vagy (Panax ginseng) és az amerikai ginzeng (Panax quinquefolium). A szibériai ginzeng vagy más néven tajgagyökér, bár gyógyhatásában hasonló, de más növényfajhoz tartozik és hatóanyagaiban is eltér az előző kettőtől. A Panax ginzeng gyökere 8-20 cm hosszú, emberi alakhoz hasonló. Virágai kicsinyek, sárgászöldek, a termése piros.

A gyökeret a tradicionális kínai orvoslás számos betegség gyógyítására használta, az izomsorvadás és anyagcserezavarok kezelésére, továbbá az anorexia, légszomj, álmatlanság, impotencia, vérzés terápiájához is. A modern időkben a szárított ginzeng gyökeret, vagy kivonatát a leggyakrabban adaptogén hatóanyagként alkalmazzák. Kimutatták,

hogy javítja a fizikai teljesítményt, elősegíti a vitalitást, növeli a koncentráció képességet, megszünteti a stressz tüneteket, és immunrendszert erősítő hatással rendelkezik. A kereskedelmi forgalomban kapható készítményeket sok más betegség tüneteinek enyhítésére, gyógyítására is ajánlják. Tudományosan igazolt tény, hogy a gyökérből kivont kémiai összetevők közül számosnak gyógyító hatása van, azonban a gyökér több gyógyhatásának igazolására elvégzett vizsgálat, ellentmondásos eredményre vezetett.

Az utóbbi évtizedben az orvostudomány egyre nagyobb figyelmet fordít a ginzeng gyökér ginzenoszid hatóanyagainak felhasználására, a szív- és érrendszeri betegségek, a

cukorbetegség és a központi idegrendszeri megbetegedések gyógyításában. Kiterjedt kutatások folynak világszerte a ginzenoszidok hatásának vizsgálatára a sejtprolifерáció (a sejtek számának rendellenes növekedése), az apoptózis (a meghibásodott, elhalt sejtek kiiktatása), az oxidatív stressz, a gyulladásos és a metafazisos daganatos betegségek terápiájában.

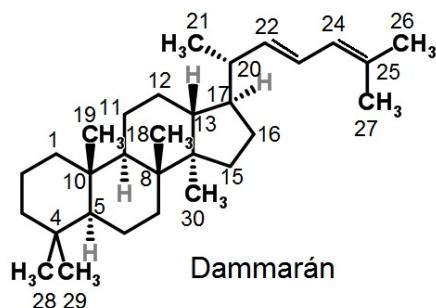
A GYÖKÉR GYÓGYÍTÓ MOLEKULÁI.

Napjainkig a Panax ginseng megközelítőleg 200 különböző kémiai összetevőjét izolálták és analizálták. Ezek közé tartoznak a ginzenoszidok és szterolok, poliszaharidok, szerves savak, aminosavak és peptidok, vitaminok és ásványi anyagok, valamint bizo-

nyos enzimek is. A gyökér kémiai összetevői közül a különböző ginzénoidok bizonyultak a legfontosabb és legaktívabb komponenseknek.

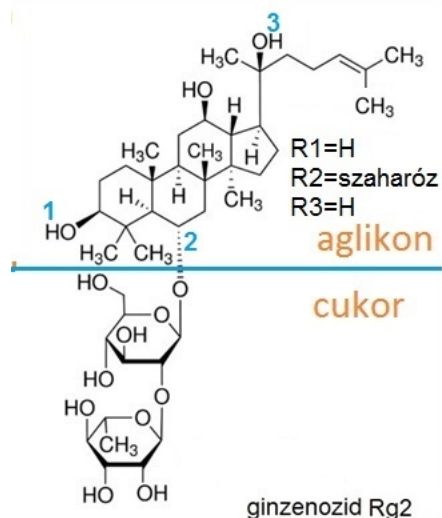
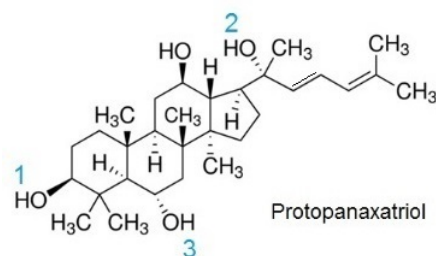
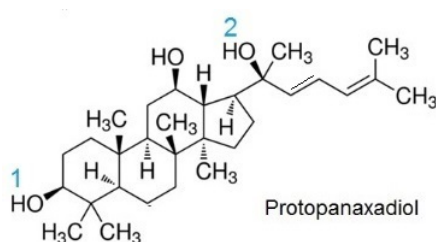
A ginzénoidok glikozid vegyületek. A glikozidok tartalmaznak egy szerves vegyületet (terpén, flavonoid, szteroid) és a hozzá kapcsolódó egy vagy több cukormolekulát. A szerves vegyületet a glikozid aglikonjának nevezik. A ginzénoidok monoszacharidok, vagy diszacharidok glikozidos hidroxilcsoportja, és az aglikon vegyület hidroxil- vagy NH-csoportja közötti víz kitérésével járó reakcióban képződnek. A nitrogénmentes glikozidokat szaponinoknak nevezik. A szaponinok vízben kolloidálisan oldódnak, felületi feszültségcsökkentő hatásuk van, emiatt habot képeznek. A Ginzénoidok, tetraciklikus triterpén szaponinok.

A legtöbb ginzénoid aglikonja protopanaxadiol, vagy protopanaxatriol. Mindkét molekula a 30 szénatomos tetraciklusos triterpén vegyület, a dammarán származéka.



A protopanaxadiolban a dammarán 3,12, és 20. számú szénatomjainak hidrogénjei helyett hidroxilcsoportok találhatók. A protopanaxatriol esetében ezeken kívül a 6. számú szénatomhoz is hidroxilcsoport kapcsolódik.

A különböző ginzénoidok, két aglikon vegyület, a protopanaxadiol vagy a protopanaxatriol 1.,2.,3. számú hidroxilcsoportjai (egy, kettő, vagy mindhárom) és monoszacharidok vagy diszacharidok glikozidos hidroxilcsoportja közti reakcióban, víz kitérésével képződnek. A ginzénoidok két



csoportra oszthatók attól függően, aglikonjuk: protopanaxadiol (PPD), vagy protopanaxatriol (PPT). A cukortípusok száma és a kötési pozíciók közötti különbségek miatt több, mint harminc ginzénoid létezik. Az alábbi két ábrán a Panax ginzeng két hatóanyaga, egy PPT típusú (Rg2 megnevezésű) és egy PPD típusú (Rb1 megnevezésű) ginzénoid látható illusztrációként.

A ginzénoidok gyógyhatása

A ginzénoidok közül soknak van farmakológiai hatása. Hatékonyságukat különböző betegségek terápiájában számos tudományos közlemény alátámasztotta. Állatkísérletekben és klinikai vizsgálatokban kimutatták, hogy a ginzénoidok a neuroprotektív és gyulladást

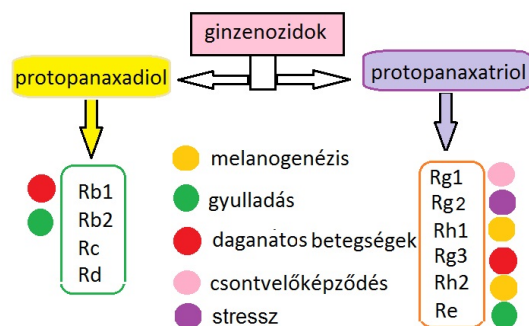
gátló tulajdonságuk mellett, gátolják a tumorok több típusának fejlődését, például a daganatos sejtekben a melanoma és a hepatoma sejtek növekedését és gátolják a káros véredényképződést a rákos daganatokban. Több ginzénoid pozitív hatással van a szívbetegségekre is, mivel csökkentik a vérelmezek adhézióját és hatással vannak az ioncsatornákra is.

A GINZENG GYÖKÉR GYÓGYHATÁSAI.

A gyógynövények hatékonyságának tudományos megalapozottsága időszakonként eltérő lehet, attól függően, hogy mennyi adat áll rendelkezésre és ezek mennyire megbízhatók. A megítélést nehezíti az is, hogy a hatás függ a gyógynövény érettségi fokától, az adott talajviszonyoktól és a kivonatok hatóanyag koncentrációjától is. Emiatt számos tudományos közlemény szorgalmazza a kivonatok összetételének és adagolásának standardizálását.

A gyógynövények hatékonyságának kritikus értékelésével, tudományos adatok és klinikai vizsgálatok összefoglalásával, az amerikai Természetes Gyógymódok Átfogó Adatbázisa foglalkozik. Az adatok megalapozottságának mértékétől függően, az adatbázis a hatást valószínűnek vagy csak lehetségesnek ítéli meg. Hasonló jelzőkkel illeti a hatástalanságot is. A megalapozottságot jelentő adatmennyiség hiányát is jelzi az adatbázisban. Az alábbiakban a Panax ginzeng gyökér, illetve a belőle készített kivonatok hatékonyságának megítélésében az adatbázisban szereplő értékelésre támaszkodunk.

Az adatbázis kritikus analízisének első megállapítása a gyökér és kivonatainak biz-



A ginzénoidok és kísérleti terápiás felhasználásuk

tonságos felhasználhatóságával és lehetséges mellékhatásával foglalkozik. Megállapítja, hogy a klinikai kísérletekben orálisan adagolt napi 200 mg standardizált gyökérkivonat fogyasztása 6 hónapon keresztül, nem okozott mellékhatásokat. Emiatt az adatbázis szerint a Panax ginzeng fogyasztása 6 hónapon keresztül valószínűleg biztonságos a megadott dózisban. Hozzáteszi, hogy hosszabb idejű fogyasztása esetén lehetséges hormon-típusú mellékhatások fellépése. Kiskorú gyermekeknek és terhes nőknek nem ajánlja fogyasztását. Felhívja a figyelmet számos gyógyszer és a ginzeng gyökér hatóanyagai közötti moderált kölcsönhatásokra. Ilyenek az imatinib hatóanyagú gyógyszerek (leukémiás betegség), antikoagulánsok, citokrómok, ösztrogének, antidiabetikus szerek, inzulin, immunszuppresszív gyógyszerek. Nem ajánlja a koffein, vagy alkohol egyidejű fogyasztását sem.

A gyökér fogyasztását valószínűen hatásosnak ítéli meg az adatbázis az alábbi esetekben:

Kognitív képességek javítása. Néhány klinikai kísérlet tanúsága szerint a Panax ginzeng orális fogyasztása javítja az egészséges középkorú emberek absztrakt gondolkodását, figyelmét, aritmetikus képességét, és a reakcióidejét.

Alzheimer betegség. Klinikai evidencia igazolja, hogy Alzheimer betegségben szenvedő betegek kognitív teljesítménye, 12 héten keresztül napi 5-9 gramm Panax ginzeng gyökér fogyasztása után javult.

Szklérózis multiplex. Klinikai kísérletben a Panax ginseng 500 mg / nap 3 hónapon át történő adagolása 75%-al csökkentette a



szklérózis multiplexben szenvedő betegek fáradtság tüneteit, a placebót kapott csoporthoz képest

Bár a fenti esetekben a vizsgálatok biztató eredménnyel végeztek a ginzeng gyökér vagy kivonatainak hatásáról, több más betegség, mint például az időskori memória veszteség, különböző daganatos betegségek, hörghurut, cukorbetegség, vagy a magas vérnyomás, vizsgálatára vonatkozó klinikai vizsgálatok vagy ellentmondásos eredményre vezettek, vagy a kísérletek nem szolgáltatnak elegendő számú adatot a hatások megalapozott megítélésére.

A letisztított ginzeng gyökér vékony szeletekre vágva nyersen is fogyasztható. A szárított gyökérből készült őrlemény készítmények a kereskedelemben kaphatóak. A ginzeng gyökérből tea is készíthető. Fél liter 80-90 C fokos forralt vízbe 6-10 vékony gyökér szeletet helyezve, hosszabb ideig pihentetve készíthető el a ginzeng tea. Minél tovább hagyjuk ázni, annál erősebb lesz a főzet. A tea íze mézzel ízesítve élvezhetőbbé válik. A nyers ginzeng egy teáskanálnyi ginzeng porral is helyettesíthetjük.

A Maryland Medical Center orvosainak ajánlása szerint, az egészséges felnőttek, akik fokozni kívánják immunrendszerük működését, szellemi teljesítményüket vagy stressz rezisztenciájukat, a Panax ginzeng (friss vagy szárított gyökér, vagy gyökér kivonat) két-három hetes cikluson át kell fogyasztaniuk, majd két hét kihagyása után újra kezdeniük fogyasztását. Az egészséges felnőtteknek napi háromszor 200 milli-

gramm standardizált szárított kivonat, vagy alternatív módon naponta egyszer 1-2 gramm friss gyökér vagy 0,5 - 2 gramm szárított gyökér fogyasztása ajánlott. A Panax ginzeng kivonatból naponta háromszor 2 teáskanál ajánlott fogyasztásra.

Kőszegi Lídia



IRODALOM

Irodalom

1. Dr. Szőke Éva és szerzőtársai
. Gyógynövény és Drogismeret
. Farmakognózia – Fitokémia, gyógynövények alkalmazása
2. Antus Sándor és Mátyus Péter
Szerves Kémia III.
3. Subhasree Ashok Nag, et al.*
Front. Pharmacol., 28 February 2012
4. Nature Scientific Report Vol.5, article 8598 (2015)
www.nature.com/articles/srep08598
5. Joseph P. Hou,
Am. J. Chin. Med., 05, 123 (1977)
<https://doi.org/10.1142/S0147291777000209>
6. Maria L. Escobar Sánchez, et al.
DOI: 10.5772/61438
7. Chang Ho Lee 1, Jong-Hoon Kim 2
J Ginseng Res 38 (2014) 161e166
8. Jian-Ming Lü, Qizhi Yao, and Changyi Chen
Curr Vasc Pharmacol. 2009 July ; 7(3): 293–302.
9. Chhotaram Seervi et al /
J Biomed Sci and Res., Vol 2 (1), 2010, 6-17
10. Leung and Wong Chinese Medicine 2010, 5:20
<http://www.cmjournal.org/content/5/1/20>
11. Taik-Koo Yun
Mutation Research 523–524 (2003) 63–74
12. Natural Medicines Comprehensive Database



Kémiai Panoráma

Felelős kiadó és főszerkesztő:

Pálinkás Gábor

Kiadja az MTA Természettudományi

Kutatóközpont

Kapcsolat: 1117 Budapest,

Magyar tudósok körútja 2.

e-mail: panorama@chemres.hu

Tördelés-képszerkesztés: Horák Ferenc

Szakmai tanácsadó: Gózon Ákos

Honlap: www.kemiaipanorama.hu

